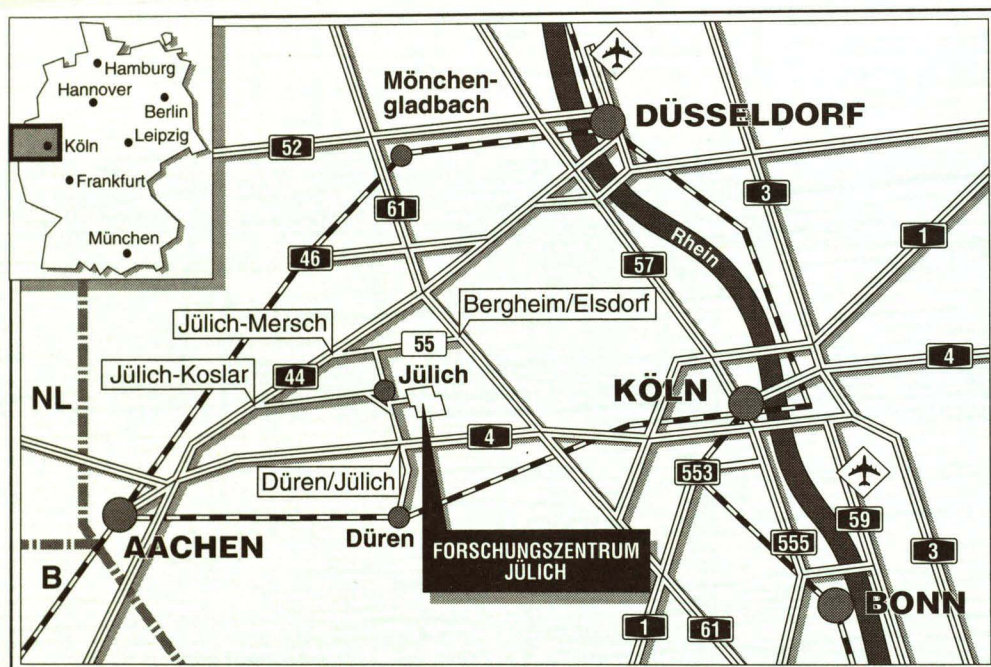


Institut für Festkörperforschung

**Elektronenmikroskopische,
metallurgische und mechanische
Untersuchungen der dekagonalen
Phase im System Al – Co – Cu(– Si)**

Rolf Wittmann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2769

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-2769

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

**Elektronenmikroskopische,
metallurgische und mechanische
Untersuchungen der dekagonalen
Phase im System Al – Co – Cu(– Si)**

Rolf Wittmann

"Vos philosophes qui se complaignent toutes choses estre par les anciens escrites {En quel lieu, à quel but.}, rien ne leur estre laissé de nouveau à inventer, ont tort trop évident."

RABELAIS, GARGANTUA ET PANTAGRUEL

"Tenez, mon philosophe, j'ai dans la tête que la physique sera toujours une pauvre science; une goutte d'eau prise avec la pointe d'une aiguille dans le vaste ocean; un grain détaché de la chaîne des Alpes;"

DIDEROT, LE NEVEU DE RAMEAU

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
2 Quasikristalle	5
2.1 Allgemeines	5
2.2 Die Struktur von Quasikristallen	8
2.2.1 Die Konstruktion quasiperiodischer Gitter und deren Anregungen . .	8
2.2.2 Die Indizierung der dekadagonalen Phase	11
2.2.3 Raumgruppen	14
2.2.4 Strukturbestimmung und -modellierung	15
2.2.5 Die Realstruktur	16
2.3 Die Stabilität von Quasikristallen	17
2.4 Quasikristalle im System Al-Co-Cu(-Si)	19
2.4.1 Strukturmodelle	19
2.4.2 Stabilität und Realstruktur	20
2.4.3 Gemessene Eigenschaften	23
3 Grundlagen der TEM	25
3.1 Probenpräparation	25
3.2 Transmissionselektronenmikroskop	26
3.3 Beugung und Kontrastentstehung	27
3.3.1 Beugungsbilder	27
3.3.2 Kikuchilinien	31
3.3.3 Beugungskontrast im Realbild	32
4 Metallurgische Untersuchungen	35
4.1 Das Al-Co-Cu Phasendiagramm	35
4.2 Die Cu-arme dekadagonale Phase	38
4.2.1 Experimentelles	39
4.2.2 Ergebnisse	39
4.2.3 Diskussion	42
4.3 Die Herstellung der dekadagonalen Phase	46
4.4 Der Einfluß von Silizium	50

5 Strukturelle Untersuchungen	56
5.1 Beugungsbilder und Zonenachsen der dekalagonalen Phase	56
5.1.1 Beugungsbilder der dekalagonalen Phase	57
5.1.2 Winkel zwischen den Zonenachsen	64
5.2 Electron Channeling Patterns	65
5.3 Ionen-Gitterföhrungs-Experimente	66
6 Versetzungen	78
6.1 Versetzungen in Quasikristallen	78
6.2 Kontrastverhalten von Versetzungen	80
6.3 Experimentelle Versetzungsanalyse	81
6.3.1 "Typ A"-Versetzungen	83
6.3.2 "Typ B"-Versetzungen	83
6.4 Diskussion	85
7 Mikromechanische Experimente	93
7.1 Experimentelle Methoden	93
7.1.1 Vickershärte	94
7.1.2 Messung des Elastizitätsmoduls	96
7.1.3 Messung der kritischen Reißfähigkeit	98
7.1.4 Messung des abrasiven Reibungskoeffizienten	99
7.2 Experimentelle Ergebnisse	102
7.2.1 Härte	102
7.2.2 Elastizitätsmodul	103
7.2.3 Kritische Reißfähigkeit	103
7.2.4 Ritzexperimente	105
7.3 Diskussion	105
8 Experimente zur Plasmonendispersion	111
8.1 Theoretische Überlegungen zur Plasmonendispersion	111
8.2 Energiedispersiver Elektronenfilter	113
8.3 Experimentelle Resultate und Diskussion	117
9 Ausblick	122
A Berechnung des resultierenden Kippwinkels	124
B Neu entdeckte kristalline Approximanten	126
C Czochralski-Züchtung von Al-Pd-Mn	129
Literaturverzeichnis	132

Zusammenfassung

Quasikristalle sind völlig neuartige metallische Materialien. Sie stellen, neben den klassischen kristallinen und den amorphen Phasen, die dritte Form des festen Zustandes der Materie dar. Quasikristalle sind hochgeordnete Strukturen mit sehr scharfen Beugungsreflexen, obwohl ihre Atomanordnung aperiodisch (quasiperiodisch) ist. Diese Quasiperiodizität erlaubt nun auch Symmetrien für die Beugungsbilder der Quasikristalle, die bei normalkristallinen Materialien verboten sind.

Die dekadonale Phase ist eine besondere Form der Quasikristalle, die eine zehnzählige Achse enthält. In den Ebenen senkrecht zu dieser Achse sind die Atome quasiperiodisch angeordnet; entlang der zehnzähligen Achse sind diese Ebenen periodisch gestapelt. Diese Struktur erlaubt es, in ein und demselben Material den Einfluß, den periodische und quasiperiodische Atomabfolge auf das Verhalten des Festkörpers haben, zu untersuchen und zu vergleichen. Aus diesem Grund sind die dekadonalen Phasen von besonderem Interesse.

Ziele dieser Arbeit waren einmal eine genauere Kenntnis der Realstruktur der dekadonalen Phase, einschließlich ihrer Defektstruktur. Zum anderen sollten die metallurgischen Entstehungsbedingungen geklärt werden, mit dem Ziel einer Verbesserung der Züchtungsmethoden für Quasikristalle. Besonderes Augenmerk wurde auf Zusammenhänge zwischen Stöchiometrie, Temperaturbehandlung und Struktur der dekadonalen Phase gelegt. Schließlich wurden Untersuchungen der Eigenschaften, insbesondere von deren möglichen Anisotropien durchgeführt.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind:

- Es wurden metallurgische Untersuchungen des Phasendiagramms und des Erstarrungsverhaltens von Al-Co-Cu(-Si) durchgeführt. Dazu wurden Röntgendiffraktometrie, differential scanning calorimetry und transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Methoden, einschließlich energiedispersiver Röntgenspektroskopie eingesetzt. Besonderes Augenmerk wurde auf eine sorgfältige Charakterisierung der dekadonalen Phase gelegt. Die Zusammensetzung der quasikristallinen Phase im thermodynamischen Gleichgewicht weist eine starke Abhängigkeit von der Temperatur auf. Bei sehr hohen Temperaturen (um 1000°C) hat die Gleichgewichtskonfiguration der dekadonalen Phase einen sehr geringen Kupferanteil. Die beim Erstarren der Legierung ablaufenden Reaktionsprozesse wurden untersucht. Silizium hat weniger Einfluß auf die Stabilität des Quasikristalls als bisher angenommen, aber verändert signifikant das Abkühl- und Erstarrungsverhalten. Zwei neue kristalline Strukturen mit starker Verwandtschaft zur dekadonalen Phase wurden identifiziert.
- Im kupferarmen Stabilitätsbereich der dekadonalen Phase wurden erstmalig Verletzungen der bisher bekannten Auslöschungsregeln für die Beugungsreflexe entdeckt und mit der Annahme einer Überstrukturordnung erklärt.
- Durch langsames Abkühlen einer $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$ -Schmelze konnten relativ große Ein-Quasikristalle in der Form von Nadeln mit dekadonalem Querschnitt (Dekaprismen) hergestellt werden. Sie wurden und werden für eine Vielzahl von Experimenten verwendet, die z.T. bei Quasikristallen bisher nicht möglich waren.

- Die dekadagonale Phase wurde durch die Aufnahme der Elektronenbeugungsbilder aller Hauptzonenachsen sowie Präzisionsmessungen der Winkel zwischen ihnen charakterisiert. Ein Vergleich mit den Ergebnissen, die an dekadagonalem Al-Mn erzielt wurden, zeigt deutliche Unterschiede. Electron Channeling Patterns wurden im Rasterelektronenmikroskop aufgenommen.
- An den großen Dekaprismen konnten (erstmalig an Quasikristallen überhaupt) Ionen-Gitterführungs-Experimente durchgeführt werden, die eine direkte Bestimmung der dekadagonalen Symmetrie erlaubt haben. Die Messungen bestätigten die hohe strukturelle Qualität der Dekaprismen. Die Methode hat eine detailliertere Untersuchung der atomaren Struktur, insbesondere die Unterscheidung der Cu- und Co-Positionen ermöglicht.
- In der dekadagonalen Phase wurden mit Hilfe der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie zwei Typen von Versetzungen beobachtet und untersucht. Ihre Burgersvektoren stehen parallel bzw. senkrecht zur zehnzähligen Achse. Die bisher unbekannte Linienrichtung ersterer wurde bestimmt; es handelt sich demnach um Stufenversetzungen. Kleinwinkelkorngrenzen, die aus diesen Stufenversetzungen aufgebaut waren, wurden ebenfalls beobachtet. Eine "schwachen Auslöschbedingung" konnte nicht gefunden werden.
- An den Dekaprismen wurden erstmals Härte und abrasiver Reibungskoeffizient gemessen, sowie Elastizitätsmodul und kritische Reißfähigkeit abgeschätzt; demnach sind die mechanischen Eigenschaften der Quasikristalle vergleichbar denen von Silizium. Zwar wurden plastische Anteile bei der Verformung beobachtet, allgemein erwies sich der Quasikristall bei Zimmertemperatur jedoch als recht spröde. Beim abrasiven Reibungskoeffizienten wurden Anisotropien gefunden.
- Mit einem Transmissionselektronenmikroskop mit energiedispersivem Elektronenfilter wurden Plasmonenanregungen in der dekadagonalen Phase untersucht. Die Plasmafrequenz liegt, trotz des hohen Anteils an Übergangsmetallen, bei dem Wert für reines Aluminium. Es wurde kaum Dispersion der Plasmonen beobachtet. Weder bei der Plasmafrequenz noch bei der Dämpfung konnten Anisotropien festgestellt werden. Zum Vergleich wurden auch Messungen an dekadagonalem Al-Co-Ni und ikosaedrischem Al-Pd-Mn durchgeführt, bei denen jedoch das gleiche Verhalten beobachtet wurde.
- Im System Al-Pd-Mn konnten ebenfalls große Ein-Quasikristalle gezüchtet werden; hierbei handelt es sich um die ikosaedrische Phase.

Kapitel 1

Einleitung

Jahrzehntelang wurde der Begriff von 'Ordnung', insbesondere räumlicher Ordnung, in der Festkörperphysik beinahe synonym mit 'Periodizität' verwendet. Festkörper wurden in zwei Klassen unterteilt: Einmal die perfekt geordneten Kristalle (mit periodischem Gitter), zum anderen die amorphen Festkörper, die keinerlei (Fern-)Ordnung aufweisen. Die schon seit langem bekannten inkommensurablen Kristalle, bei denen die Atome eines Kristallgitters der Periode a_1 durch eine Modulation der zu a_1 inkommensurablen Periode a_2 verrückt werden, paßten zwar nie in dieses Bild, wurden aber weithin ignoriert. Deren spezielle Art der Ordnung ('Quasiperiodizität') ist auch aus der Theorie nichtlinearer dynamischer Systeme bekannt.

Beispiele für räumlich quasiperiodische Strukturen, die nicht durch Modulation aus einem periodischen Gitter entstehen, gaben zuerst Penrose [222, 223] für den zweidimensionalen (das Penrose-Gitter, s. Abb. 2.1) und Kramer und Neri [163] für den dreidimensionalen Fall an. Diese Gitter haben die interessante Eigenschaft, daß sie eine langreichweitige Orientierungsordnung mit kristallographisch verbotenen Symmetrien aufweisen: Beide Gitter enthalten fünfzählige Achsen, die in periodischen Kristallen verboten sind. Mackay wies 1982 durch optische Beugungsexperimente nach, daß das Penrose-Gitter Beugungsbilder mit zehnzähliger Symmetrie liefert [197].¹ Diese Resultate wurden jedoch zunächst nur als mathematisches Kuriosum ohne physikalische Relevanz betrachtet.

Dies änderte sich 1984, als Shechtman et al. [253] Beugungsbilder einer Al-Mn-Legierung veröffentlichten, die eine Ikosaedersymmetrie, wie vom Modell von Kramer und Neri vorhergesagt, aufwiesen. Für die Erklärung dieser Symmetrie wurde eine quasiperiodische Atomanordnung vorgeschlagen, die zum Begriff 'Quasikristalle' [182] für diese Art von Strukturen führte. 1985 wurden dann Quasikristalle mit dekadonaler [19], dodekadonaler [136] und 1987 solche mit oktagonaler Symmetrie [295] entdeckt. Mittlerweile sind über hundert Legierungssysteme bekannt, in denen Quasikristalle auftreten [282]. Sie können mit den verschiedensten Methoden hergestellt werden, unter anderem durch Schmelz-Spinnen [253, 301], Aufdampfen [13, 284], langsame Erstarrung [111, 303], oder über Festkörperreaktionen [39]. Quasikristalle sind mittlerweile als dritter Strukturzustand des Festkörpers neben der kristallinen und der amorphen Form etabliert. Ihre besondere Bedeutung liegt darin, daß die hier zum Teil bereits gewonnenen, zum Teil erwarteten Ergebnisse und Er-

¹Die Symmetrie muß nach dem Friedel'schen Gesetz immer gerade sein.

kenntnisse ein tiefergehendes Verständnis der Ursachen und Wirkungen von struktureller Ordnung im Festkörper allgemein erwarten lassen.

Aufgrund ihrer Neu- (Anders-)Artigkeit ist es sehr schwierig, zu gesicherten Erkenntnissen über Quasikristalle zu gelangen. Die klassische, auf Kristalle bezogene Festkörperphysik muß letztlich in jedem Aspekt auf ihre Gültigkeit hin überprüft und teilweise neu entwickelt werden. Ein Beispiel ist das Bloch-Theorem, das mit dem Wegfall der Periodizität verloren geht; dementsprechend sind die elektronischen Eigenschaften bis heute theoretisch noch weitgehend unverstanden. Obwohl in den ersten Jahren bei der Interpretation von Ergebnissen vielerlei Analogieschlüsse zu kristallinen oder amorphen Materialien gezogen wurden, hat sich in letzter Zeit experimentell gezeigt, daß strukturell wirklich perfekte Quasikristalle in vielen Fällen (z.B. in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit) durchaus generisches Verhalten zeigen.

Die Entwicklung unseres experimentell erzielten Wissens über Quasikristalle wurde sehr stark von den bei der Probenherstellung gemachten Fortschritten geprägt; Durchbrüche im Verständnis beruhten meist auf der Entdeckung neuer Legierungssysteme, in denen sich 'bessere' Quasikristalle herstellen ließen. Dabei kommt es einmal auf möglichst perfekte Strukturen an, zum anderen sind viele Methoden (z.B. Neutronenstreuung) auf gewisse Mindestabmessungen der Proben angewiesen und überhaupt erst dann einsetzbar, wenn diese Proben auch zur Verfügung stehen.

In der Anfangsphase wurden die Erkenntnisse über Quasikristalle vornehmlich an Al-Mn oder anderen binären Legierungen gewonnen. Dort treten die Quasikristalle jedoch nur als relativ kleine (typischerweise 10 μm), metastabile und strukturell relativ stark gestörte Ausscheidungen in einer Aluminium-Matrix auf [248, 253]. Einige Zeit später wurden ternäre Quasikristalle (z.B. Al-Cu-Mg [39]) entdeckt, die sich durch schnelles Abschrecken immerhin einphasig, aber noch nicht ein-quasikristallin herstellen ließen. Makroskopisch grosse Ein-Quasikristalle zu wachsen gelang zuerst im System Al-Cu-Li [73]. Aufgrund der relativ stark fehlerbehafteten Struktur ihrer ikosaedrischen Phase erhielt diese Legierung jedoch nie dieselbe Bedeutung wie die kurz darauf entdeckte, ebenfalls ikosaedrische Al-Cu-Fe Phase [285]. Auf den in den letzten vier Jahren daran gewonnenen Ergebnissen beruht ein wichtiger Teil unseres derzeitigen Verständnisses der Quasikristalle. Die andere, für unsere Vorstellungen grundlegende Legierung ist Al-Co-Cu(-Si), in der eine dekadonale quasikristalline Phase vorkommt, die in dieser Arbeit behandelt wird. Schließlich wurde mit Al-Pd-Mn ein weiteres, äußerst erfolgversprechendes System entdeckt [287].

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an dekadonalen Al-Co-Cu(-Si) Quasikristallen vorgestellt. Aufgrund der Neuartigkeit des Materials und der Erfolge bei der Quasikristall-Züchtung war es möglich, eine ganze Reihe neuer und wichtiger Erkenntnisse zu erzielen. Dementsprechend umfassen die Ergebnisse ein weites thematisches und methodisches Spektrum. Ein Beibehalten der üblichen Gliederung in Theorie, Experimentelles, Ergebnisse und Diskussion hätte dem Leser ein ständiges Hin- und Herspringen zwischen den einzelnen Kapiteln abverlangt. Stattdessen wurde die Arbeit thematisch gegliedert; spezielle Bemerkungen zu Theorie und experimenteller Vorgehensweise wurden den jeweiligen Resultaten vorangestellt und die Diskussion gleich im Anschluß vorgenommen.

Kapitel 2

Quasikristalle

”Nature is not organized as universities are.”

(A.L. MACKAY [196])

Dieses Kapitel soll eine knappe Einführung in die Physik der Quasikristalle bieten; besondere Berücksichtigung finden hierbei Begriffe und Problemstellungen, auf die in den späteren, die eigenen Ergebnisse beinhaltenden Kapiteln Bezug genommen wird. Für Detailinformationen und die genauen Begründungen bzw. mathematischen Beweise wird auf Monographien [67, 140, 141, 142] und Übersichtsartikel [103, 117, 137, 138, 139, 272] oder die zitierte Spezialliteratur verwiesen.

2.1 Allgemeines

Kristalle sind Festkörper, in denen die Atome auf wohldefinierten Plätzen mit hoher räumlicher Ordnung sitzen. Das dieser Anordnung zugrundeliegende Gitter entsteht durch periodische Translation *eines* Strukturmotivs (Einheitszelle). Die Symmetrien dieser Einheitszelle werden durch ihre Punktgruppe beschrieben; 32 verschiedene Punktgruppen erweisen sich als kompatibel mit der Forderung nach Translationssymmetrie [3, 149]. Diese 32 Punktgruppen enthalten jedoch nur eine kleine Anzahl von Symmetrieelementen, insbesondere nur ganz bestimmte Zähligkeiten der Rotationsachsen. Dementsprechend sind auch für die Beugungsdiagramme von Kristallen nur bestimmte, nämlich zwei-, vier- und sechszählige Achsen erlaubt.

Experimentell wurden jedoch auch Beugungsbilder mit sehr scharfen Reflexen (also einem hohen Ordnungsgrad), aber anderen, für Kristalle verbotenen Symmetrien gefunden. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich dadurch auflösen, daß man sich vor Augen führt, daß die Intensitätsverteilung im Beugungsdiagramm nicht zur Fouriertransformierten der Dichtefunktion des Festkörpers proportional ist, sondern zur Fouriertransformierten der Pattersonfunktion (s. Abschn. 2.2.4). Aus einer (beispielsweise) achtzähligen Symmetrie des Beugungsbildes folgt daher nicht zwangsläufig, daß die Struktur in Realraum eine echte achtzählige Symmetrieachse aufweist, sondern nur, daß die Pattersonfunktion diese Symmetrie besitzt.

Allerdings muß ein durch schwache ('kinematische') Streuung erzeugtes Beugungsbild nach der Friedel'schen Regel immer eine Punktsymmetrie aufweisen [53]. Daher haben beispielsweise trigonale Kristalle nicht dreizählige, sondern sechszählige Beugungsbilder. Kippt man in diesem Fall jedoch um eine Achse, einmal um $+90^\circ$, einmal um -90° , erhält man zwei *nicht* äquivalente zweizählige Achsen mit verschiedenen Beugungsbildern. Erst durch das Lokalisieren anderer Zonenachsen läßt sich also die dreizählige Symmetrieachse von einer sechszähligen unterscheiden. Für die vollständige Bestimmung der Kristallsymmetrie zeichnet man alle Zonenachsen in eine stereographische Projektion ein. Auch bei Quasikristallen tritt ein analoger Fall auf: Es existieren sowohl Quasikristalle mit fünfzähligen, als auch solche mit zehnzähligen Achsen. Die Beugungsbilder dieser Achsen sind in beiden Fällen zehnzählig, was in ersterem Fall aber eine Konsequenz der Friedel'schen Regel ist. Zur Unterscheidung müssen wieder andere Zonenachsen herangezogen werden.

Zur Erklärung der experimentellen Beugungsbilder wird also eine hochgeordnete Festkörperstruktur benötigt, deren Pattersonfunktion eine mit einem normalen Kristallgitter unvereinbare Symmetrie aufweist. Dies läßt sich erreichen, indem man statt einer periodischen eine quasiperiodische Atomanordnung wählt.

Eine Funktion $f(x)$ heißt **quasiperiodisch** in x , wenn sie sich schreiben läßt als Superposition periodischer Funktionen mit inkommensurablen Periodizitäten, also:

$$f(x) = \sum_{n_1, \dots, n_N} a(n_1, \dots, n_N) \exp[2\pi i(n_1 q_1 + \dots + n_N q_N)x] \quad (2.1)$$

mit $\sum n_j q_j \neq 0 \quad \forall (n_1, \dots, n_N)$.

Ein erstes Beispiel für quasiperiodische Atomordnungen bilden die **inkommensurablen Kristalle** [9, 55, 304]. Ihre Atomanordnung basiert auf einem periodischen Gitter der Periode a , das durch eine Verrückung mit Amplitude Δ und zu a inkommensurabler Periode $q \cdot a$ (wobei q eine irrationale Zahl ist) moduliert wird. In einer Dimension können die Atompositionen x_n folgendermaßen beschrieben werden:

$$x_n = n \cdot a + \Delta \sin(2\pi n \cdot q). \quad (2.2)$$

Dabei treten jedoch unendlich viele verschiedene Nächstnachbar-Abstände auf. Überdies schränkt die periodische Basisstruktur die möglichen Symmetrien der Beugungsbilder wieder auf die üblichen kristallographisch erlaubten ein.

Um ein Gitter mit nur endlich vielen Nächstnachbar-Abständen und nicht-kristallographischer Symmetrie (von Pattersonfunktion und Beugungsbild) zu erhalten, ist es zweckmäßiger, von Einheitszellen auszugehen. Bei Verwendung von nur einer einzigen Einheitszelle wird man wieder auf einen normalen Kristall geführt; benötigt werden also (mindestens) zwei.

In Abb. 2.1 (a) sind zwei rautenförmige Kacheln gezeigt, eine dicke ('oblate') und eine dünne ('prolate'), beide mit gleicher Kantenlänge. Aus diesen läßt sich das in Abb. 2.1 (b) gezeichnete ebene **Penrose-Gitter** [222, 223] aufbauen, mit dessen Hilfe man eine quasiperiodische Flächenbedeckung (Parkettierung oder *engl.* 'tiling') erreichen kann.

Das Penrose-Muster läßt sich, ausgehend von einem ersten Element, dadurch konstruieren, daß dieses Element nach dem in Abb. 2.2 gezeigten Algorithmus durch kleinere ersetzt

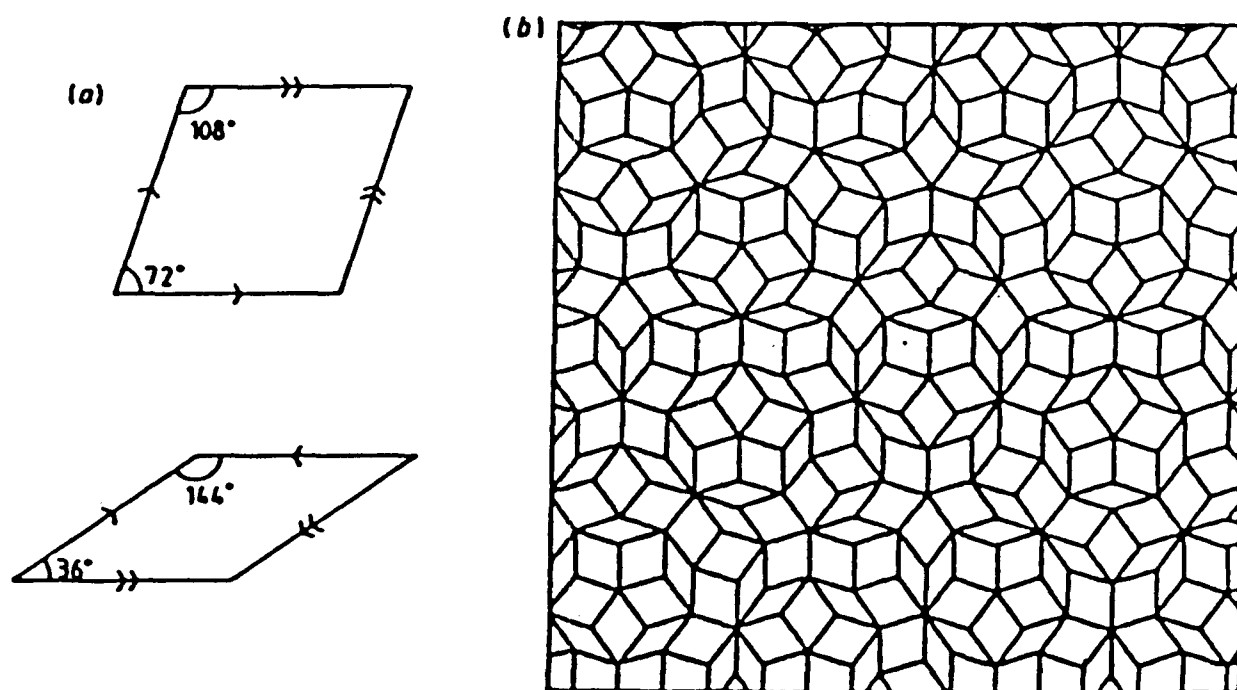


Abbildung 2.1: (a) Die beiden rautenförmigen Elemente, aus denen das in (b) abgebildete Penrose-Muster aufgebaut ist (aus [137]).

wird. Diese müssen dann wieder auf die Größe der ursprünglichen Raute expandiert und jede von ihnen wiederum nach der gleichen Methode ersetzt werden. Dieses Verfahren heißt Deflation. Die durch den Algorithmus erzeugte Invarianz des Penrose-Gitters gegenüber Längenskalenänderungen heißt Selbstähnlichkeit. Es läßt sich zeigen, daß diese Struktur quasiperiodisch [290] und daß deren Beugungsbild zehnzählig [197] und ebenfalls selbstähnlich ist. Weitere Beispiele für periodische wie quasiperiodische Parkettierungen bietet das Buch von Grünbaum und Shephard [93].

Das Penrose-Muster liefert eine Struktur, die quasiperiodisch in der Ebene ist. Tatsächlich wurden bereits Quasikristalle experimentell gefunden, deren Atomanordnung quasiperiodisch in einer Ebene und senkrecht dazu periodisch ist. Man unterscheidet hier zwischen oktagonalen, dekagonalen und dodekagonalen Quasikristallen, entsprechend der acht-, zehn- bzw. zwölfzähligen Rotationssymmetrie der periodischen Achse. Pattersonfunktion und Beugungsbild weisen ebenfalls diese Symmetrien auf. Diese Typen von Quasikristallen werden unter dem Begriff 'zweidimensional' zusammengefaßt, wobei sich "Dimension" nicht auf die reale Ausdehnung (Dimensionalität) bezieht, sondern nur auf die quasiperiodische Struktur. Derartige zweidimensionale Quasikristalle kann man sich als mit Atomen dekorierte und periodisch übereinandergestapelte Parkettierungen vorstellen.

Daneben gibt es noch Quasikristalle, die in allen drei Raumrichtungen quasiperiodisch sind (**dreidimensionale Quasikristalle**) und ikosaedrische Symmetrie aufweisen; sie lassen sich analog dem Penrose-Muster aus einem dicken und einem dünnen Rhomboeder aufbauen. Außerdem sind noch **eindimensionale Quasikristalle** mit tetragonaler Sym-

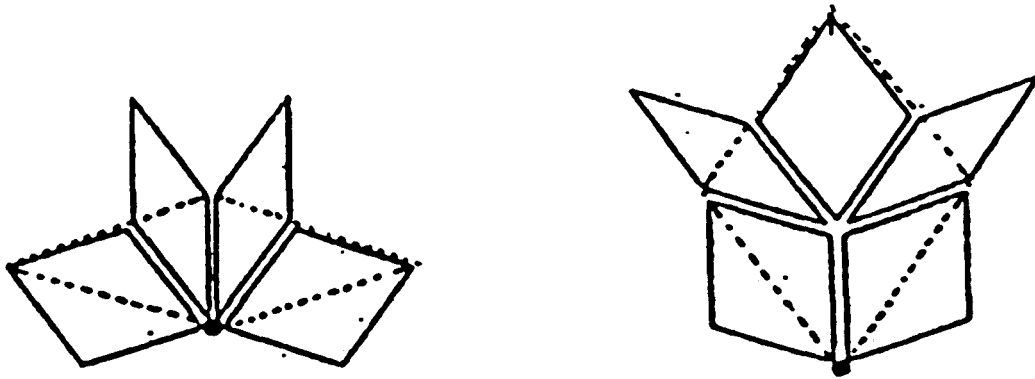


Abbildung 2.2: Deflationsalgorithmus zur Konstruktion eines Penrose-Musters aus einzelnen rautenförmigen Elementen (aus [197]).

metrie bekannt.

2.2 Die Struktur von Quasikristallen

2.2.1 Die Konstruktion quasiperiodischer Gitter und deren Anregungen

Im vorigen Abschnitt wurde das Penrose-Muster durch einen Deflationsalgorithmus erzeugt. Mit einer solchen Methode lassen sich jedoch nur spezielle Gitter aufbauen [262]; überdies erweist sich ihre dreidimensionale Verallgemeinerung auf ikosaedrische Quasikristalle als sehr viel komplizierter als der zweidimensionale Fall [261]. Als viel praktischer insbesondere für Berechnungen hat sich die im folgenden vorgestellte Schnitt-Methode zur Konstruktion quasiperiodischer Gitter bewährt.

Man betrachte nochmals die Definition von Quasiperiodizität (Gleich. 2.1) und stelle sich vor, alle Wellenvektoren q_j wären Projektionen von Vektoren $\vec{Q}_j$ in einem N -dimensionalen Hyperraum. Die $\vec{Q}_j$ seien dabei so gewählt, daß sie linear unabhängig sind. $f(\vec{x}) = \sum a(n_1, \dots, n_N) \exp[2\pi i(n_1 \vec{Q}_1 + \dots + n_N \vec{Q}_N) \vec{X}]$ ist dann eine periodische Funktion in $\vec{X}$, wobei $\vec{X}$ der N -dimensionale Ortsvektor ist. Eine quasiperiodische Funktion läßt sich demnach aus einer periodischen Funktion in einem höherdimensionalen Raum ableiten.

Darauf basiert die **Schnitt-Methode** [10], mit der ein quasiperiodisches Gitter in einem d -dimensionalen physikalischen Raum aus einem periodischen Gitter in einem **Hyperraum** mit höherer Dimension D abgeleitet werden kann. Der Rückgriff auf den höherdimensionalen Hyperraum ist jedoch nur ein praktisches mathematisches Hilfsmittel, das eine relativ einfache Beschreibung ermöglicht. Physikalische Realität kommt dem Hyperraum nicht zu.

Zur Veranschaulichung ist es zweckmäßig, sich die Konstruktion eines *ein*dimensionalen Quasigitters durch Ableitung aus einem *zwei*dimensionalen Hypergitter H vorzustellen (Abb. 2.3). Das zweidimensionale periodische Hypergitter H wird von den Einheitsvektoren $\vec{D}_1$ und $\vec{D}_2$ aufgespannt:

$$H = \{\vec{R}^{i,j} = (r_1^i, r_2^j) \mid \vec{r}^{i,j} = i\vec{D}_1 + j\vec{D}_2\}. \quad (2.3)$$

An jeden Gitterpunkt wird dann eine Linie angeheftet, mit anderen Worten: Das Punktgitter wird mit einer **Dekoration** versehen¹. Die Form und Orientierung wird noch zu diskutieren sein. Nun legt man den eindimensionalen physikalischen Raum $X_{\parallel}$ mit einem Neigungswinkel α gegenüber der Richtung von $\vec{D}_1$ quer durch das Hypergitter (Abb. 2.3). Entlang von $X_{\parallel}$ sei dann die Koordinate $x_{\parallel}$ und senkrecht dazu $x_{\perp}$ aufgetragen. Die Koordinaten (r_1, r_2) lassen sich somit eineindeutig in $(x_{\parallel}, x_{\perp})$ transformieren. Der von $\{x_{\perp}\}$ aufgespannte Raum heißt **Orthogonalraum** $X_{\perp}$. Die Abbildung $(r_1, r_2) \rightarrow (x_{\parallel}, x_{\perp})$ stellt eine einfache Drehung der Vektoren dar. Wählt man den Winkel α zwischen $X_{\parallel}$ und $\vec{D}_1$ so, daß $\tan \alpha$ irrational ist, enthält $X_{\parallel}$ (maximal) einen Punkt des Hypergitters H . Man erhält dann die Quasigitterpunkte als Menge aller Schnittpunkte des physikalischen Raums $X_{\parallel}$ mit den Dekorationselementen von H .

Die Dekorationsfigur war bisher völlig frei wählbar. Wählt man dafür eine gerade Linie senkrecht zu $X_{\parallel}$, deren Länge die Ausdehnung der Wigner-Seitz-Zelle des Hypergitters, d.h. die Länge des "Schattens" der Wigner-Seitz-Zelle bei Beleuchtung (Projektion) parallel zu $X_{\parallel}$ ist, so wird gewährleistet, daß im Realraum nur *zwei* verschiedene Längenskalen (im eindimensionalen Fall) bzw. zwei verschiedene Typen von 'Einheitszellen' (im dreidimensionalen Fall) auftreten.

Wie in jedem Gitter lassen sich auch im Quasikristall Gitteranregungen untersuchen. Dabei unterscheidet man zwei Typen, für deren Charakterisierung man wieder auf das Hypergitter zurückgreift. Verschiebungen $\vec{U}$ eines Hypergitterpunktes $\vec{r}$ parallel zu $X_{\parallel}$ haben eine entsprechende kontinuierliche Verschiebung des entsprechenden Quasigitterpunktes im Realraum zur Folge. Derartige Verrückungen nennt man **phononische Anregungen**.

Dagegen haben Verschiebungen $\vec{U}$ senkrecht zu $X_{\parallel}$ eine ganz andere Konsequenz für die Lage der Quasigitterpunkte: Man betrachte nochmals Abb. 2.3 und stelle sich vor, ein Vektorfeld $\vec{U} = \vec{u}_{\perp}$ verschiebe alle abgebildeten Hypergitterpunkte (mit den zugehörigen Dekorationen) parallel zu $x_{\perp}$ nach rechts unten. Sehr kleine Verrückungen haben keinen Effekt auf die im Bild sichtbaren Gitterpunkte im Realraum; bei einem bestimmten Betrag $|\vec{u}_{\perp}|$ schneidet jedoch plötzlich die Dekoration von Hypergitterpunkt 1, während der Schnittpunkt von Punkt 2 verschwindet. Daraus resultiert ein diskontinuierlicher Sprung des Quasigitterpunktes von der einen zur anderen Position. Eine derartige Anregung des Hypergitters $\vec{u}_{\perp}$ wird als phasonische Anregung oder kurz als **Phason** bezeichnet.

In beiden Fällen, phononischem wie phasonischem, kann von einer Gitteranregung nur gesprochen werden, wenn das Verschiebungsvektorfeld ortsabhängig ist. Eine Verschiebung der Hypergitterpunkte um jeweils den selben Vektor $\vec{U}$ würde ein völlig äquivalentes Realgitter erzeugen.

Analog zu diesem anschaulichen Fall eines eindimensionalen Quasigitters in einem zweidimensionalen Hyperraum lassen sich auch Quasigitter in höherdimensionalen Räumen konstruieren. Für die Konstruktion eines zweidimensionalen Quasigitters benötigt man ein

¹Diese Dekoration des *Hypergitters* dient nur der Erzeugung eines quasiperiodischen Gitters im Realraum und darf nicht mit der atomaren Dekoration der Einheitszellen in diesem Realraum verwechselt werden.

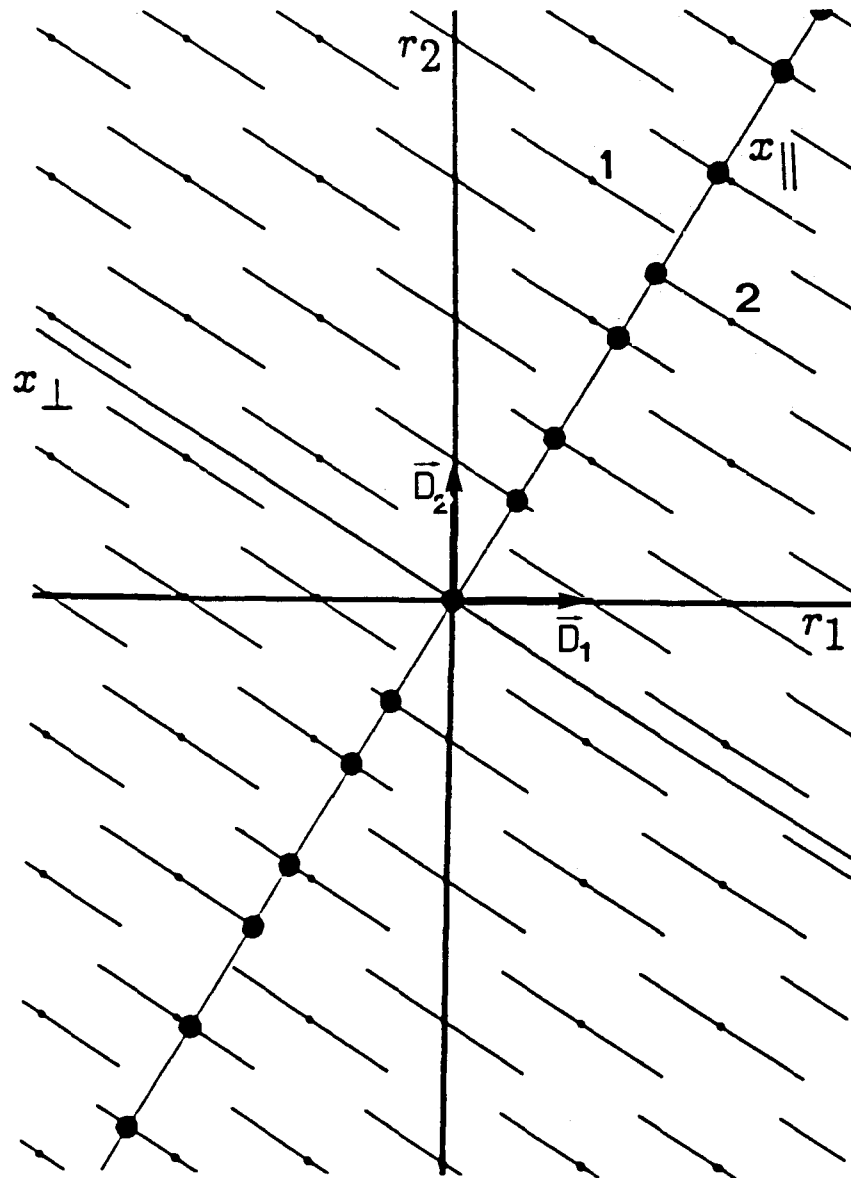


Abbildung 2.3: Die Konstruktion des (eindimensionalen) Quasigitters durch Schnitt mit einem (zweidimensionalen) periodischen Hypergitter (nach [305]). $\vec{D}_1$ und $\vec{D}_2$ sind die Basisvektoren des zweidimensionalen Gitters.

2×2 -dimensionales Hypergitter, für ein dreidimensionales Quasigitter 2×3 Dimensionen. Zur Konstruktion von realen Quasikristallen braucht man vier Dimensionen im Falle eines 'eindimensionalen' (= quasiperiodisch in nur einer Richtung) Quasikristalls, fünf für einen 'zweidimensionalen' und sechs für einen dreidimensionalen ikosaedrischen.

Bei dem einfachen Beispiel des eindimensionalen Quasigitters war für α nur gefordert worden, daß $\tan \alpha$ irrational sein sollte. Verlangt man jedoch bei der Konstruktion höherdimensionaler Quasigitter auch spezielle Symmetrieeigenschaften der Paarkorrelationsfunktion, so legt diese Forderung die entsprechenden Werte für $\tan \alpha$ eindeutig fest. Durch die Symmetrie wird die Inkommensurabilität auf bestimmte Werte festgelegt, während sie bei den inkommensurablen Kristallen frei und sogar temperaturabhängig ist [55]. Für dekadonale und ikosaedrische Quasikristalle wird man dabei auf den Wert für das Verhältnis der beiden räumlichen Perioden $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ geführt. τ ist der Wert des **Goldenen Schnitts** [22].

Das Beugungsbild des Quasigitters läßt sich ebenfalls aus einem periodischen Hyperraum ableiten (Abb. 2.4). Dabei wird der reale reziproke Raum der Dimension d wieder mit einem dekorierten D -dimensionalen Hyperraum geschnitten; Dekorationselemente sind in diesem Fall die Fouriertransformierten der ursprünglichen Dekorationselemente. Wir hatten für diese angenommen, daß sie aus Linien, d.h. einer einfachen Stufenfunktion bestehen; die Fouriertransformierte davon ist eine $\sin x/x$ -Funktion. Die Intensität des Beugungsreflexes ist durch die Amplitude der entsprechenden Fouriertransformierten auf dem realen reziproken Raum bestimmt. Da es bei $\sin x/x$ keinen endlichen Bereich gibt, außerhalb dessen die Funktion den Wert Null annimmt, tragen im Prinzip alle Punkte des Hypergitters zum Beugungsbild bei. Aufgrund der irrationalen Steigung des Schnitts liegen die Beugungspunkte also unendlich dicht. Allerdings wird die Funktion nur für einen beschränkten Bereich nennenswerte Intensitäten liefern: Man kann also ein Beugungsbild erwarten, das auf den ersten Blick aus lauter einzelnen Reflexen besteht, bei dem sich jedoch bei genauerem Hinsehen (experimentell: längerem Belichten des Films) immer mehr schwächere Reflexe erkennen lassen. Dies entspricht genau dem, was experimentell beobachtet wird. Außerdem sagt diese Theorie unendlich scharfe Beugungsreflexe voraus.

Hervorzuheben ist, daß die unterschiedlichen Intensitäten der Beugungsreflexe zustande gekommen sind, obwohl jeder Hypergitterpunkt *gleich* dekoriert wurde. Eine Dekoration des physikalischen Gitters, insbesondere mit verschiedenen Atomsorten, ist hier noch gar nicht enthalten und wird die Intensitätsverhältnisse nochmals verändern.

Neben den bisher vorgestellten Konstruktionsmethoden für quasiperiodische Strukturen gibt es noch eine Reihe anderer, wie etwa die 'pentagrid'-Methode [28, 29] oder die Klotzkonstruktion [164].

2.2.2 Die Indizierung der dekadonalen Phase

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, läßt sich die Struktur dekadonaler Quasikristalle durch die Schnitt-Methode aus einem fünfdimensionalen Gitter ableiten. Ebenso läßt sich auch jeder Beugungsreflex bei $\vec{q}_{||}$ auf einen bestimmten reziproken Hypergitterpunkt $\vec{Q}$ eindeutig zurückführen. Zur Indizierung der Beugungsbilder der dekadonalen Phase werden demnach *fünf* ganzzahlige Indizes benötigt.

Im folgenden wird ein Indizierungsschema mit fünf Indizierungsvektoren erläutert, das auf den theoretischen Arbeiten von Ishihara und Yamamoto [134, 311] basiert und (mit anderer Skalierung) von Steurer zur Indizierung der dekalagonalen Phasen in Al-Mn [271, 273], Al-Co-Cu [273, 275], Al-Co-Ni [273, 274] und Al-Pd-Mn [273] verwendet wird². Kek hat mit diesem Indizierungssystem erstmals Elektronenbeugungsbilder indiziert [146, 147].

Für die Indizierung der von den quasiperiodischen Ebenen senkrecht zur zehnzähligen Achse verursachten Reflexe werden vier Indizierungsvektoren in diese Ebene gelegt. Dabei wählt man von den fünf in die Ecken eines regelmäßigen Fünfecks zeigenden Vektoren vier ($\vec{a}_1^* \dots \vec{a}_4^*$) aus. Der fünfte für die Indizierung benötigte Vektor $\vec{a}_5^*$ wird zweckmäßigerweise in die periodische Richtung zeigen und steht somit senkrecht auf $\vec{a}_1^* \dots \vec{a}_4^*$. In Abb. 2.5 sind die fünf Indizierungsvektoren $\vec{a}_1^* \dots \vec{a}_5^*$ schematisch aufgezeichnet; der Vektor $\vec{a}_0^*$ in der Ebene wird zur Indizierung nicht benötigt, da er sich darstellen läßt als:

$$\vec{a}_0^* = - \sum_{i=1}^4 \vec{a}_i^*. \quad (2.4)$$

Er ist hier nur aus Symmetriegründen aufgeführt. Dieser Fall entspricht dem hexagonalen Kristalle, wo drei Vektoren in die Ecken des Hexagons weisen, von denen aber nur zwei für eine Indizierung benötigt werden. – Die volle dekalagonale Symmetrie ergibt sich durch Einbeziehung der Vektoren $-\vec{a}_0^* \dots -\vec{a}_4^*$.

Aufgrund der Selbstähnlichkeit des Quasikristalls läßt sich in der quasiperiodischen Ebene die Längenskala nur bis auf einen Faktor τ^n festlegen. In praxi wird die Länge $1/a$ von $\vec{a}_1^* \dots \vec{a}_4^*$ so gewählt, daß $1/a$ einem der starken Beugungsreflexe und a einem physikalisch sinnvollen Nächst-Nachbar-Abstand entspricht. Die Periodizität der dekalagonalen Phase entlang der zehnzähligen Achse wird mit c bezeichnet. Mit diesen Größen läßt sich nun jeder Beugungsreflex $\vec{q}$ in einem dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystem im reziproken Gitter folgendermaßen schreiben:

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} (h \cos 72^\circ + k \cos 144^\circ + l \cos 216^\circ + m \cos 288^\circ)/a \\ (h \sin 72^\circ + k \sin 144^\circ + l \sin 216^\circ + m \sin 288^\circ)/a \\ n/c \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

wobei $hklmn$ die fünf Indizes sind.

Vielfach werden zur Indizierung der dekalagonalen Phase auch Systeme mit *sechs* Indizes verwendet (z.B. [46, 198, 212, 232]). Die hierbei gebrauchten Einheitsvektoren gehen dabei aus den sechs zur Indizierung der ikosaedrischen Phase verwendeten dadurch hervor, daß das definierende Ikosaeder leicht deformiert wird und die dabei leicht verkippten Vektoren zur Indizierung der dekalagonalen Phase benutzt werden. Hintergrund dieser Prozedur ist die Annahme, daß dekalagonale und ikosaedrische Quasikristalle starke strukturelle Ähnlichkeiten aufweisen. Diese Auffassung wurde anhand von Beobachtungen an Quasikristallen in Al-Mn entwickelt [125]; in diesem Legierungssystem treten (im Gegensatz zu Al-Co-Cu, wo nur die dekalagonale Phase existiert) auch tatsächlich beide Typen auf.

²Steurer verwendet aber ein anderes Einbettungsschema in den Hyperraum als Yamamoto et al. [134, 311]

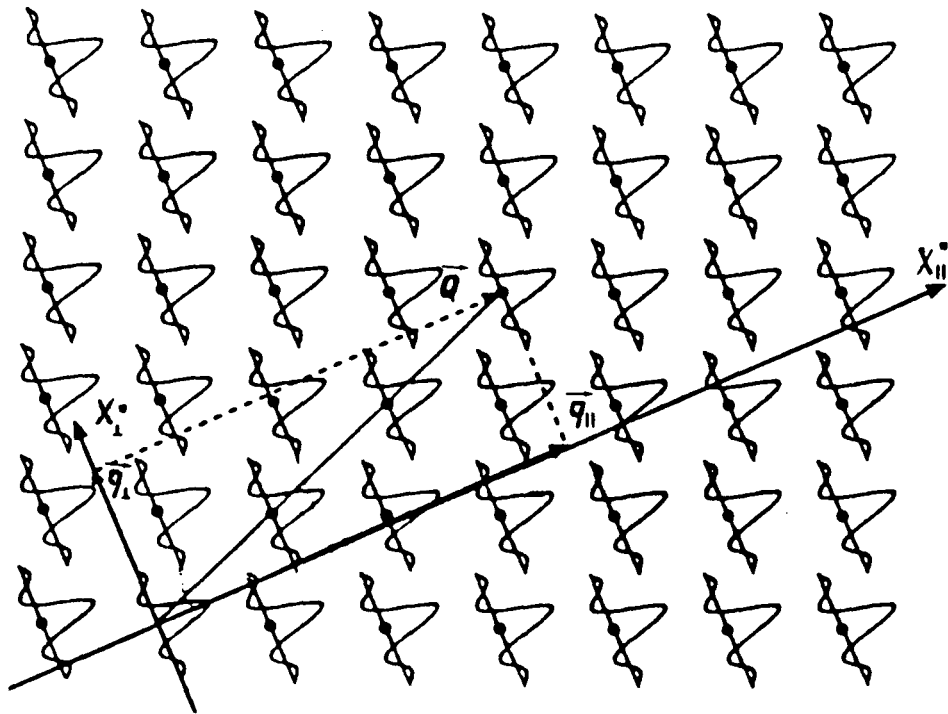


Abbildung 2.4: Berechnung des Beugungsbilds eines Quasigitters mit der Schnitt-Methode (aus [137]).

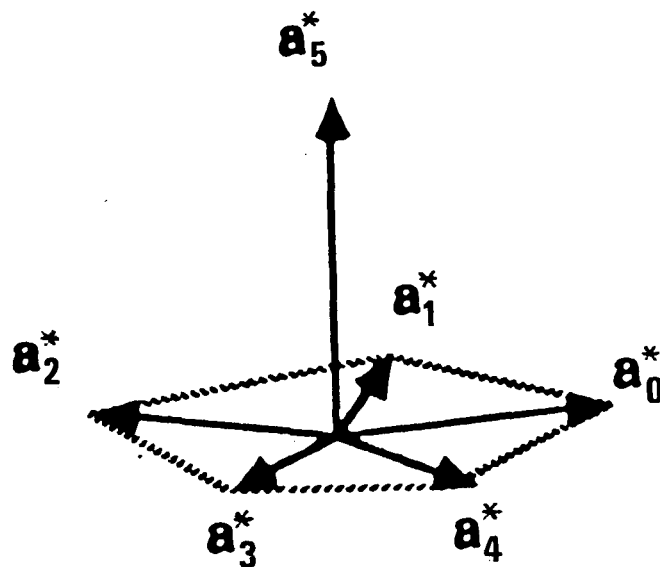


Abbildung 2.5: Definition der zur Indizierung der dekalen Phase verwendeten Vektoren a_1^* bis a_5^* .

Die Verwendung von sechs Indizes bei der dekalagonalen Phase führt dazu, daß jeder Reflex auf verschiedene Arten (mit verschiedenen Indizes) indiziert werden kann. Zwar gibt es Möglichkeiten, über die Einführung von Zusatzbedingungen die Eindeutigkeit der Indizierung sicherzustellen; meist wird das Problem jedoch einfach ignoriert.

2.2.3 Raumgruppen

In den vorangegangenen Abschnitten war bereits viel von den Symmetrien des Festkörpers die Rede. In der Kristallographie werden die die Symmetrie charakterisierenden Punkt- und Raumgruppen der untersuchten Strukturen durch eine spezielle Terminologie bezeichnet, deren wichtigste Begriffe im folgenden erläutert werden.

Ein (Quasi-)Kristall kann verschiedene Symmetrieelemente aufweisen: die einfachsten sind Spiegelebenen, Inversionszentren und Drehachsen. Durch gleichzeitige Ausführung von Drehung und Inversion entsteht eine Drehinversionsachse, wogegen eine Gleitspiegelebene aus der Kopplung von Spiegelung und Translation entlang einer Kristallachse um die halbe Periodenlänge besteht [149]. Eine Schraubenachse wird durch eine Drehung mit gleichzeitiger Verschiebung um eine bestimmte Distanz qc/z entlang der Drehachse erzeugt, wobei c die Periodenlänge entlang der Drehachse, z deren Zähligkeit ist und q die Werte $q = 1, 2, \dots, (z - 1)$ annehmen darf [149]. Man spricht dann von einer z -zähligen Schraubenachse sub q [106]. Jedes Symmetrieelement wird durch bestimmte erlaubte Symmetrieeoperationen charakterisiert; bei einer dreizähligen Achse wären das Rotationen von 120° , 240° und 360° um diese Achse. Alle Symmetrieelemente werden durch Symbole abgekürzt [106, 149]:

Symmetrieelement	Abkürzung
Identität	1
z -zählige Drehachse	z
z -zählige Schraubenachse sub l	z_l
Inversionszentrum	$\bar{1}$
z -zählige Drehinversionsachse	$\bar{z}$
z -zählige Drehachse mit Symmetriezentrum	z/m
z -zählige Schraubenachse sub l mit Symmetriezentrum	z_l/m
Gleitspiegelebene (Translation entlang a-, b-, c-Achse)	a, b oder c

Punkt- und Raumgruppen werden dann in der Nomenklatur von Hermann und Mauguin durch Hintereinanderschreiben aller in der Gruppe enthaltenen und nicht redundanten Symmetrieelemente charakterisiert. (Mit redundant sind Elemente gemeint, die sich durch Hintereinanderausführen anderer Elemente ersetzen lassen.) Das Internationale Symbol ist eine teilweise Verkürzung des Hermann-Mauguinschen. Den Raumgruppen wird ein Großbuchstabe vorangestellt, wobei P, F und I primitive, flächen- und raumzentrierte Gitter bezeichnen. Genaue Beschreibungen der Kristallgruppen und ihrer Symmetrieelemente sind in den "International Tables for Crystallography" enthalten [106]. Rabson et al. [229] und Mermin [206] haben eine Erweiterung auf Raumgruppen von Quasikristallen vorgenommen.

2.2.4 Strukturbestimmung und -modellierung

Modelle für quasikristalline Phasen werden dadurch gewonnen, indem man von einem bestimmten Quasigitter ausgeht und dessen Einheitszellen dann mit Atomen dekoriert. In der einfachsten Bauart wird für jede Einheitszelle eine einzige Dekoration angegeben; realistische Modelle müssen allerdings mehrere mögliche Konfigurationen vorgeben, von denen dann eine, je nach der Umgebung der betreffenden Einheitszelle, ausgewählt wird. Diese Dekoration wird meist so gewählt, daß sich aus den gleichen Strukturbausteinen auch wohlbekannte, in der Nachbarschaft der Quasikristalle auftretende kristalline Phasen aufbauen lassen. Besonders gut geeignete Lieferanten für Strukturbausteine ikosaedrischer Quasikristalle sind die Frank-Kasper-Phasen – Kristalle, die aus großen, ikosaedrische Atomagglomerate enthaltenden Einheitszellen zusammengesetzt sind [83, 84]. Auf diese Weise wurden die Modelle von Audier und Guyot [5] sowie Henley und Elser [119] für die ikosaedrische Phase konstruiert.

Umgekehrt kann man auch von bestimmten Strukturbausteinen oder Atomagglomeraten ausgehen und damit eine Parkettierung konstruieren [31]. Die Bausteine kann man verwandten Kristallen entnehmen oder man läßt sich bei deren Konstruktion von den in hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen erkennbaren Strukturen leiten.

Mit einem solchen Modell ist es dann möglich, Beugungsbilder und andere Meßwerte zu berechnen und mit dem Experiment zu vergleichen, um die Qualität der Modellvorstellung zu testen. Das Modell kann dann weiter mit einer 'trial-and-error'-Methode verfeinert werden. Daneben ist es aber auch möglich, ausgehend von den gemessenen Streuintensitäten, die quasikristalline Struktur zu bestimmen.

Für eine derartige modellfreie Strukturanalyse eines Quasikristalls wird mit den Streuintensitäten, die bei Röntgenbeugung an einem Ein-Quasikristall erhalten werden, eine **Pattersonanalyse** im D-dimensionalen Hyperraum durchgeführt [272].

In kinematischer Näherung (d.h. schwache Streuung) ist die Amplitude $A(\vec{q})$ einer abgebeugten Welle gegeben durch [53]:

$$A(\vec{q}) \sim \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.6)$$

Dabei ist $\rho(\vec{r})$ die Dichte des Streuers; da Röntgenstrahlen hauptsächlich an den Elektronen gestreut werden, ist $\rho(\vec{r})$ die Elektronendichtefunktion. Die Streuintensität $I(\vec{q})$ ergibt sich dann durch Betragsquadratbildung $I(\vec{k}) = |A(\vec{q})|^2$. Durch die Betragsbildung geht die Information über die Phase verloren und eine direkte Rekonstruktion von $\rho(\vec{r})$ ist nicht möglich. Was sich aber durch eine einfache Fourierrücktransformation berechnen läßt, ist die (verallgemeinerte³) **Pattersonfunktion** [53, 149]:

$$P(\vec{r}) = \int \rho(\vec{R}) \rho(\vec{r} + \vec{R}) d\vec{R}. \quad (2.7)$$

$P(\vec{r})$ hat dann ein Maximum, wenn $\vec{r}$ zwei Maxima der Elektronendichtefunktion verbindet. Da sich die Elektronen bevorzugt in der Nähe der Ionenrümpfe aufhalten, entspricht

³Der Begriff 'Pattersonfunktion' wird manchmal für kristalline Systeme reserviert [53].

das dem Abstand zweier Atome. Durch die Pattersonfunktion werden also die Distanzvektoren zwischen den Atomen einer Struktur abgebildet [149].

Mit der Pattersonfunktion kann man nun ein Strukturmodell aufstellen; die Kenntnis des Aufbaus normalkristalliner, aber aus den gleichen Strukturbausteinen wie die Quasikristalle aufgebauter Phasen bietet zusätzliche Hilfen. Die Atompositionen dieses Modells dienen als Startsatz für eine Strukturverfeinerung mit dem Ziel, die Übereinstimmung zwischen experimenteller und simulierter Pattersonfunktion zu verbessern. Das endgültige Strukturmodell erlaubt auch die Berechnung der Elektronendichtefunktion $\rho(\vec{r})$.

2.2.5 Die Realstruktur

Bei der bisherigen Diskussion wurde davon ausgegangen, daß Quasikristalle vollkommen deterministisch aufgebaut sind; insbesondere liefert die Schnitt-Methode (Abschn. 2.2.1) einen Algorithmus, der die Position jedes einzelnen Gitterpunktes exakt festlegt. Derartige Quasikristalle werden im folgenden 'ideal' genannt - nicht zu verwechseln mit den 'perfekten' Quasikristallen, die experimentell als Strukturen mit vollkommener Symmetrie der Beugungsbilder und sehr scharfen Beugungsreflexen definiert werden.

Motiviert wurde diese Konstruktionmethode durch die im Experiment beobachteten scharfen Beugungsreflexe, die auf ein hohes Maß an Ordnung hinweisen; mit diesem Argument kann ein beschränktes Maß an Unordnung aber nicht ausgeschlossen werden⁴. Andererseits boten die bisher erwähnten Konstruktionsverfahren keinen Anhaltspunkt, wie der physikalische Entstehungs- und Wachstumsmechanismus von Quasikristallen aussehen könnte. Tatsächlich scheint es unmöglich zu sein, 'ideale' Quasikristalle mit Hilfe eines *lokalen* und deterministischen Wachstumsmechanismus' zu erzeugen [219, 224, 243]. In Konkurrenz zum idealen Quasikristall wurden daher zwei weitere Modelle vorgeschlagen, die scharfe Beugungsreflexe erklären können, aber einen stochastischen Anteil enthalten.

Das von Shechtman und Blech vorgeschlagene [254] und dann von Stephens und Goldman [269, 270] entwickelte Modell eines **ikosaedrischen Glases** geht aus von Atomagglomeraten mit Ikosaedersymmetrie, die dann so aneinandergesetzt werden, daß alle die gleiche Orientierung haben. Damit ergibt sich eine Pattersonfunktion mit Ikosaedersymmetrie. Es handelt sich um ein stochastisches Modell (was durch das Wort *Glas* betont wird), das aber die Symmetrie der Beugungsbilder erklären kann und auch, wie Simulationen zeigen, scharfe (allerdings endlich scharfe) Beugungsreflexe erzeugt [269]. Eine Verallgemeinerung auf Quasikristalle mit anderen Symmetrien müßte entsprechend mit anderen Atomagglomeraten arbeiten.

Das Modell des **random tiling** [118, 267, 299] bildet eine Mittelposition zwischen dem völlig deterministischen, mit der Schnitt-Methode erhaltenen Quasikristall und dem ikosaedrischen Glas mit seinem sehr hohen Anteil an Unordnung; dementsprechend liegen auch die vorhergesagten Linienbreiten unterhalb denen des ikosaedrischen Glases, sind aber immer noch endlich groß. Beim random tiling werden die (mindestens) zwei Einheitszellen lückenlos, aber ohne spezielle Aufbauregeln aneinandergesetzt [118]. In der Sprache höherdimensionaler Hyperräume kann das random tiling jedoch als Konfiguration, die zufällige Fluktuationen der phasonischen Spannungsfelder um den Wert Null enthält, charakterisiert

⁴Anders gesagt: Ein perfekter Quasikristall muß immer noch nicht ideal sein.

werden [118]. Wie bei der Schnitt-Methode könnte man wieder von einem höherdimensionalen Hypergitter ausgehen und dann statistische Variationen für die Länge der Dekorationslinie zulassen. Dies würde aber die Existenz eines 'idealen' Quasikristalls als Referenz implizieren, der vom random tiling nicht benötigt wird [118].

Da durch den Verzicht auf Aufbauregeln die einzelnen Atompositionen nicht mehr deterministisch festgelegt sind, existiert eine sehr große Zahl von äquivalenten Konfigurationen, die sich alle durch nur eine beschränkte Anzahl von Atomen betreffende Umordnungen unterscheiden und daher energetisch (nahezu) entartet sind.

Obwohl es sich dabei nicht um ein Modell für den quasikristallinen Zustand handelt, sei der Vollständigkeit halber noch das Modell der **mikrokristallinen Phase** [52, 169, 176, 211] angeführt. Hierbei handelt es sich um eine Struktur, die aus lauter mikroskopisch kleinen kristallinen Domänen mit einer Ausdehnung von wenigen 10 nm besteht. Durch die kohärente Aneinanderlagerung dieser Domänen mit ganz bestimmten Orientierungen lassen sich Beugungsbilder erzeugen, die denen von Quasikristallen sehr nahe kommen. Dieses Modell wird manchmal zur Beschreibung von Übergangszuständen verwendet, bei denen man davon ausgeht, daß sie durch unvollständige Transformation aus einer quasikristallinen Phase entstanden sind. Mit unvollständig ist gemeint, daß die Zeit nicht ausreichend war für die Erlangung des thermodynamischen Endzustands; die mikrokristalline Phase hat also noch die langreichweitige Orientierungsordnung des Quasikristalls, lokal wurden jedoch schon Atomanordnungen realisiert, die der einer kristallinen Phase entsprechen.

2.3 Die Stabilität von Quasikristallen

Eine der interessantesten Vorhersagen des random tiling-Modells betrifft die Stabilität des Quasikristalls: Nach dieser Theorie erfolgt die Stabilisierung durch einen entropischen Beitrag S zur Freien Energie $F = E - TS$, die letztendlich minimiert werden muß. Die Entropie eines Zustands läßt sich aus dessen Wahrscheinlichkeit P zu $S = -k_B \ln P$ berechnen. Bei Gleichverteilung gilt $P = 1/n$, wobei n die Anzahl der erreichbaren Zustände bezeichnet. Damit erhält man $S \sim \ln n$. Für einen idealen Quasikristall, bei dem nur ein exakt definierter Zustand existiert, wäre $S = 0$; der ideale Quasikristall muß/kann also nur durch Minimierung der Energie stabilisiert werden. Bei einem random tiling mit seiner Vielzahl äquivalenter Konfigurationen hat S einen endlichen Wert; die Minimierung von F kann daher durch Maximierung von $T \cdot S$ erfolgen, auch wenn der quasikristalline Zustand energetisch nicht favorisiert ist. Demzufolge sind Quasikristalle aber nur oberhalb einer bestimmten Temperatur T_c stabil, während unterhalb T_c eine elastische Instabilität auftritt, die eine kristalline Phase begünstigt [82, 118, 298].

Tatsächlich wurden in Al-Cu-Fe [65, 71] und Al-Co-Cu(-Si) (s. Abschn. 2.4.2) bereits Ergebnisse mittels Röntgen- und Neutronenstreuung, sowie DSC (differential scanning calorimetry) und hochauflösender Elektronenmikroskopie erzielt, die darauf hinweisen, daß unterhalb einer bestimmten Temperatur eine Umwandlung von der quasikristallinen in eine mikrokristalline Phase stattfindet. Diese Interpretation ist jedoch nicht unumstritten; insbesondere ist nicht klar, ob sich die für nur jeweils eine Elementzusammensetzung erzielten Ergebnisse auf das gesamte Verhalten der quasikristallinen Phase verallgemeinern lassen.

In einer Reihe von Veröffentlichungen wird die energetische Stabilität von Quasikristallen im Rahmen des Hume–Rothery–Modells diskutiert. **Hume–Rothery–Phasen** bilden sich in metallischen Legierungen, wenn die Zusammensetzung so gewählt wird, daß die Zahl von Valenzelektronen pro Atom e/a einen ganz bestimmten Wert annimmt. Dieser e/a -Wert wird dadurch bestimmt, daß bei ihm die die Valenzelektronen enthaltende Fermikugel gerade so groß ist, daß sie die Brillouin-Zone berührt. Durch die Wechselwirkung zwischen elektronischem System und Kristallgitter entsteht dann eine Bandlücke oder zumindest ein Bereich mit deutlich erniedrigter Zustandsdichte (Pseudo-gap) in der Nähe der Fermienergie. Durch die energetische Absenkung des elektronischen Systems wird die betreffende Phase stabilisiert [86]. Der genaue e/a -Wert, bei dem dies der Fall ist, hängt natürlich von Größe und Form der Einheitszelle ab. In Quasikristallen existiert zwar streng genommen keine Brillouin-Zone, der Mechanismus läßt sich jedoch auch auf Quasikristalle übertragen [86, 105]. Die "Brillouin"-Zone wird hierbei mit den zu den stärksten Beugungsreflexen gehörenden reziproken Gittervektoren konstruiert.

Eine ganze Reihe experimenteller Untersuchungen hat bereits Hinweise dafür ergeben, daß der Hume–Rothery-Mechanismus einen Beitrag zur Stabilisierung von Quasikristallen liefert. Zum einen kann man derartige Schlüsse aus der Untersuchung der strukturellen Stabilität als Funktion der Zusammensetzung und der Korrelation mit dem e/a -Verhältnis ziehen (s. unten). Zum anderen wurde mit einer Reihe von Methoden die elektronische Zustandsdichte an der Fermikante untersucht; dabei ergab sich eine deutliche Absenkung gegenüber dem Wert eines freien Elektronengases [121, 209, 293].

Neben der Hume–Rothery-Theorie gibt es auch Versuche, eine stabile quasikristalline Struktur durch geeignete Wahl der Wechselwirkungspotentiale zwischen den Atomen zu erzeugen [244]. Daraus resultierenden Simulationen zufolge hängt die Stabilität sehr empfindlich von der genauen Form der gewählten Potentiale ab. Einfache Lennard–Jones–Potentiale reichen nicht aus; für die Stabilisierung werden Potentiale mit mehreren Minima, ähnlich den Potentialverläufen mit Friedel–Oszillationen, benötigt.

Neben der in dieser Arbeit behandelten dekadagonalen Al–Co–Cu(–Si)- und der von Kek untersuchten [146] Al–Co–Ni-Phase gibt es nur noch eine weitere Verbindung, ikosaedrisches Al–Cu–Fe, bei der die Lage der quasikristallinen Phase im Phasendiagramm [11, 89, 92, 178] bereits gut untersucht wurde. Insbesondere existieren in Al–Cu–Fe detaillierte Untersuchungen über die Stabilität [20, 78], strukturelle Perfektion [33] und die Zerfallsreaktionen [89, 189] der ikosaedrischen Phase.

Die wesentlichen, die quasikristalline Phase betreffenden Erkenntnisse sollen hier zum Vergleich mit den Ergebnissen bei Al–Co–Cu (s. Abschn. 4.1) kurz angeführt werden.

Die ikosaedrische Phase in Al–Cu–Fe ist stabil in einem Bereich um die Zusammensetzung $Al_{62}Cu_{25}Fe_{13}$ [92]. Einen strukturell perfekten Quasikristall erhält man jedoch nur in einer sehr kleinen Region des Phasendiagramms. Daneben gibt es einen Bereich, in dem die Reflexprofile der ikosaedrischen Phase eine Lorentz- statt einer Gauss-Form annehmen, planare Defekte auftreten und manche Reflexe stabförmig ausgedehnt sind; die ikosaedrische Phase ist in diesem Bereich offensichtlich gestört. Außerdem existiert eine "modulierte" ikosaedrische Phase, deren Elektronenbeugungsbilder Satellitenreflexe zeigen [4], und die einen Übergangszustand zwischen der ikosaedrischen und einer eng benachbarten rhomboedrischen Phase darstellt. Ihre genauen Entstehungsbedingungen sind jedoch

noch nicht geklärt. Neben der rhomboedrischen wurde kürzlich noch eine zweite sogenannte Approximanten-Phase entdeckt [11, 92], deren Zusammensetzung, wie die der rhomboedrischen, nur gering von der des Quasikristalls abweicht.

Als **Approximanten** werden kristalline Phasen bezeichnet, deren Beugungsbilder starke Ähnlichkeiten mit denen quasikristalliner aufweisen und die die gleichen Strukturbausteine enthalten. Diese Ähnlichkeit der Gitterdekorationen wird manchmal durch den Begriff "kristalline Approximanten" betont. Im Hyperraum-Bild werden Approximanten oft als diejenigen Strukturen angesehen, die aus den Quasikristallen dadurch (oder durch äquivalente Algorithmen) entstehen, daß die Neigung des Realraums vom irrationalen Wert τ zu einem benachbarten rationalen Wert p/q verkippt wird [8, 322]. Dieser, das Gitter betreffende Aspekt wird durch den Namen "rationale Approximanten" betont. Beispiele für Approximanten in Al-Co-Cu werden im Anhang B gezeigt.

In Al-Co-Ni [146] existiert eine stabile dekagonale Phase mit ungefährender Zusammensetzung $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$. Die genaue Lage des Existenzbereichs verschiebt sich mit zunehmender Temperatur leicht (um einige Atomprozent) zu Co-reicheren Zusammensetzungen; seine Ausdehnung ist maximal bei 850°C und hat dort eine längliche Form, die einer Linie mit konstantem Aluminiumgehalt und, da Co und Ni gleiche Valenzen haben, auch konstantem e/a -Wert folgt.

Daß die Hume-Rothery-Theorie die Stabilität der Quasikristalle nicht vollständig erklären kann, folgt schon aus der Tatsache, daß die Existenzbereiche quasikristalliner Phasen nicht entlang der ganzen Linie mit konstantem e/a ausgedehnt sind. Die Betrachtung der Phasendiagramme, wie auch eine Fülle weiterer experimenteller Ergebnisse, zeigt aber sehr klar, daß die chemische Zusammensetzung des Quasikristalls sehr wesentliche Bedeutung hat; monoatomare theoretische Modelle [259] vernachlässigen wesentliche Aspekte.

2.4 Quasikristalle im System Al-Co-Cu(-Si)

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, hat sich herausgestellt, daß im Legierungssystem Al-Co-Cu(-Si) eine dekagonale Phase existiert, die sich als äußerst wichtig für unser Verständnis der Quasikristalle erwiesen hat. Da sich recht große und zugleich perfekte Quasikristalle züchten lassen, konnten eine ganze Reihe von Experimenten erstmalig durchgeführt werden, die teilweise recht spektakuläre Resultate geliefert haben. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten dieser Ergebnisse, die von anderen Gruppen erzielt wurden, vorgestellt; insbesondere jene, auf die in den folgenden Kapiteln bei der Diskussion der eigenen Resultate Bezug genommen wird.

2.4.1 Strukturmodelle

Eine höherdimensionale Pattersonanalyse dekagonaler Quasikristalle wurde erstmals von Steurer für Al-Mn durchgeführt [271] und dann für Al-Co-Cu [275, 276]. Diese Analyse liefert Information über die Struktur im Realraum und bildet die Basis für alle weiteren experimentellen Strukturuntersuchungen und theoretischen Berechnungen für dekagonales Al-Co-Cu(-Si). Die dekagonale Phase ist demnach aus zwei verschiedenen quasiperiodischen Schichten aufgebaut, die abwechselnd entlang der zehnzähligen Achse in einem Abstand

von 0.2 nm übereinandergestapelt werden. Die mit Hilfe der gemessenen Pattersonfunktion simulierte Elektronendichtefunktion (s. Abschn. 2.2.4) beider Schichten ist in Abb. 2.6 zu sehen. Die Stapelung ergibt die zehnzählige Symmetrie mit Schraubenachse. Die Punktgruppe des Quasikristalls ist $10/mmm$, die Raumgruppe des Hypergitters $P10_5/mmc$ (oder $P10_5mc$, wenn die vorausgesetzte, aber noch nicht zweifelsfrei bewiesene Zentrosymmetrie nicht vorliegt).

Verfeinerungen dieses Modells betreffen einmal die Untersuchung der in den Beugungsbildern immer, außer in der zehnzähligen Orientierung, beobachteten Schichten mit diffuser Streuung [85], sowie die Untersuchung einer Modulation, die durch leichte Verrückungen der Al-Atome aus den quasiperiodischen Ebenen heraus entsteht [274]⁵.

Auf den Daten von Steurer sowie auf hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop-Bildern basiert das Modell von Burkov [31, 32]. Grundbaustein dieses Modells sind im Realraum ebene Atomagglomerate mit 110 Atomen und fünfzähliger Symmetrie. Diese werden dann, um jeweils 180° verdreht, aufeinandergestapelt, wodurch sich die zehnzählige Schraubenachse ergibt. In der quasiperiodischen Ebene wird die Struktur durch Aneinanderlegen der Atomagglomerate mit teilweiser Überlappung fortgesetzt. Eine Ableitung aus dem fünfdimensionalen Hyperraum mit der Schnitt-Methode ist ebenfalls möglich. Die abgeleitete Zusammensetzung des Quasikristalls ist jedoch $Al_{60}(Co, Cu)_{40}$, was signifikant vom experimentell bestimmten Al-Gehalt von 65–68% abweicht.

Auch Daulton et al. [60, 63] gehen bei ihrem Modell von Atomagglomeraten aus, um aus diesen dann den Quasikristall aufzubauen. In ihrem Fall handelt es sich bei diesen allerdings um etwas entlang einer fünfzähligen Achse zusammengedrückte Ikosaeder. Durch diese Verzerrung wird die Symmetrie der fünf anderen fünfzähligen Achsen gestört, erhalten bleibt nur noch die fünfzählige Achse, entlang der gedrückt wurde. Die Ikosaeder werden dann, mit ihren verbliebenen fünfzähligen Achsen parallel, um jeweils 36° gedreht aufeinander gesetzt (um die zehnzählige Schraubenachse zu erhalten), wobei sie sich teilweise überschneiden. Die Periodizität der dadurch modellierten dekadagonalen Phase variiert je nach Überschneidungstiefe; dadurch besteht die Möglichkeit, dekadagonale Quasikristalle mit verschiedenen Periodizitäten zu beschreiben.

Strukturmodelle für die mikrokristallinen Phasen wurden von Launois et al. [176], Dong et al. [70] und Song et al. [264] vorgeschlagen.

2.4.2 Einzelbeobachtungen zu Stabilität und Realstruktur

Für Quasikristalle im System Al-Co-Cu(-Si) existiert eine Fülle von Einzelbeobachtungen, von denen im folgenden nur die wichtigsten angeführt werden sollen. Eine umfassende und konsistente Interpretation dieser Daten fehlt bislang; mit der Aufstellung eines Phasendiagramms (s. Abschn. 4.1) sind jedoch wichtige Grundlagen geschaffen, von denen ausgehend eine gezielte Überprüfung der verschiedenen Ansätze möglich wird.

Daulton und Kelton [58] berichteten über Anlaß-Experimente an $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ bei 1200 K, bei denen niemals eine dekadagonale Phase beobachtet wurde, sondern immer nur mikrokristalline Approximanten. Erst durch Zulegieren von Silizium konnten Quasikristalle erhalten werden. Die Autoren schlossen daraus, daß Si für die Stabilität der quasikristallinen Phase

⁵Diese Modulation ist völlig verschieden von der in Abschn. 4.2 untersuchten Überstruktur.

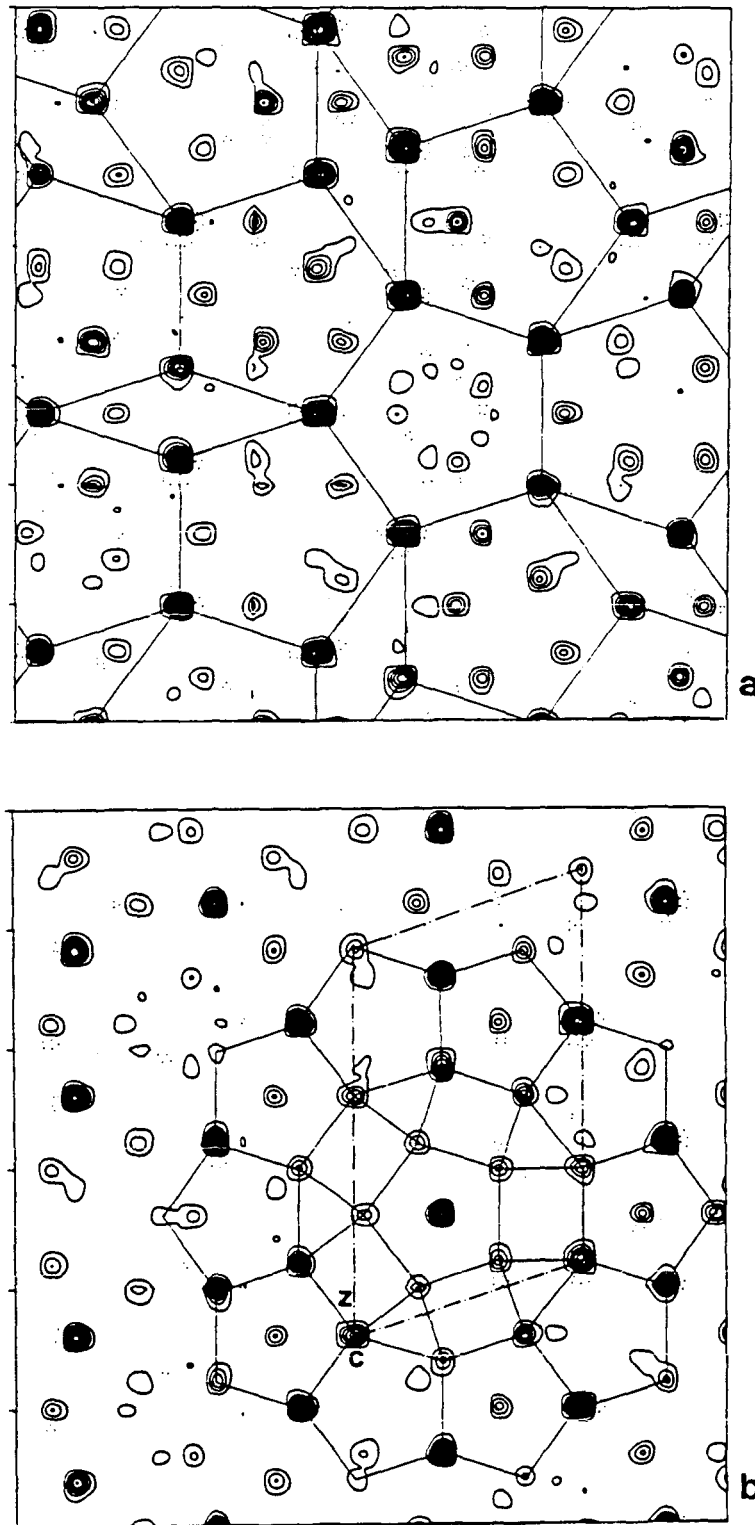


Abbildung 2.6: Schnitte durch den $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$ -Quasikristall im Realraum (aus [275]). Das Höhenliniendiagramm gibt die Funktionswerte der Elektronendichtefunktion an. (a) und (b) zeigen die beiden im Abstand $c/2 = 0.2$ nm übereinanderliegenden quasiperiodischen Schichten. Die in (a) eingezeichneten Pentagone haben eine Kantenlänge von 0.47 nm; die in (b) sind um den Faktor τ kleiner (0.29 nm). Die Größe der Bildausschnitte entspricht ca. 2.2×2.2 nm. In (b) ist außerdem die Basisfläche der Einheitszelle von $Al_{13}Co_4$ gestrichelt eingetragen.

in Al-Co-Cu(-Si) (gleich welcher Zusammensetzung) unverzichtbar ist. Diese Interpretation kann inzwischen als klar widerlegt gelten (s. Abschn. 4.4); auch die Autoren selbst schränken ihr Ergebnis inzwischen auf spezielle Zusammensetzungen ein [64]. Zudem hat ihre Behauptung auch für die Zusammensetzung $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ Widerspruch hervorgerufen: Hiraga et al. [124] und He et al. [114] haben durch Tempern dieser Legierung bei 800°C für 5 Std. bzw. 550°C für 62 Tage (!) quasikristalline Proben erzielt. Allerdings berichten Hiraga et al. von Anlaß-Experimenten bei 550°C für nur 46 Std., bei denen eine kristalline Phase entstand [124]. Diese Beispiele können die Schwierigkeiten einer konsistenten Interpretation bei Untersuchung von nur wenigen Zusammensetzungen illustrieren. Ohne Kenntnis des Phasendiagramms läßt sich überdies kaum abschätzen, ob nicht für die untersuchte Zusammensetzung der Abkühlprozess *nach* der Wärmebehandlung wesentlichen Einfluß auf das Endergebnis haben kann.

Eine Reihe von Einzelergebnissen, bei denen Hinweise auf eine Instabilität der dekalagonalen Phase bei niedrigeren Temperaturen gefunden wurden [7, 69, 124], werden gern als Beleg für die Richtigkeit des random tiling Modells angeführt. Wirklich aussagekräftig wäre auch hier aber nur eine Betrachtung des gesamten Phasendiagramms.

Atomauflösende Rastertunnelmikroskop-Bilder der quasiperiodischen Ebene von dekalagonalem Al-Co-Cu wurden als Beleg für die Gültigkeit des 'ideal' quasiperiodischen Modells interpretiert [16, 158]. Dagegen wurde eingewendet, daß durch die endliche Zeitdauer für die Abrasterung des Bildes phasonische Fluktuationen herausgemittelt würden [108]. Chen et al. [44] und He et al. [114] kamen durch das Einzeichnen von Parkettierungen in hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop-Bilder und deren höherdimensionale Analyse im Hyperraum zu dem Schluß, daß dekalagonales Al-Co-Cu in Form eines random tiling vorliegt. Daß dieses Ergebnis jedoch invariant ist von der Art der verwendeten Parkettierung, ist nicht selbstverständlich. Da außerdem Hochauflösungsbilder kein direktes Abbild der (Quasi)Kristallstruktur darstellen, sondern durch komplizierte Interferenzprozesse von mehreren abgebeugten Strahlen zustandekommen, ist die unkritische Verwendung derartiger Aufnahmen nicht unbedenklich. Bildsimulationen, mit denen die Strukturmodelle getestet werden können, fehlen bei Quasikristallen aber mit wenigen Ausnahmen [17, 122, 135, 186].

Mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugung an Einkristallen wurden mikrokristalline Phasen identifiziert [6, 80, 176]. Die Existenz dieser Phasen wurde auch von anderen Gruppen bestätigt [58, 69, 265]. Hinweise auf das Vorhandensein von Verzwillingungseffekten wurden bereits zuvor von Zhang und Urban gefunden [327].

Neben den mikrokristallinen Approximanten, die sich von der dekalagonalen Phase nur durch eine sehr sorgfältige Analyse unterscheiden lassen, gibt es noch eine Reihe weiterer, bereits auf den ersten Blick als kristallin zu erkennender Approximanten [184, 195]. Außerdem existieren eindimensionale Quasikristalle. Deren Beugungsbilder ähneln ebenfalls sehr stark denen der dekalagonalen Phase; das scheinbar zehnzählige Beugungsbild weist jedoch bei genauer Inspektion eine periodische Abfolge der Reflexe in einer Richtung auf (vgl. Abb. 4.13).

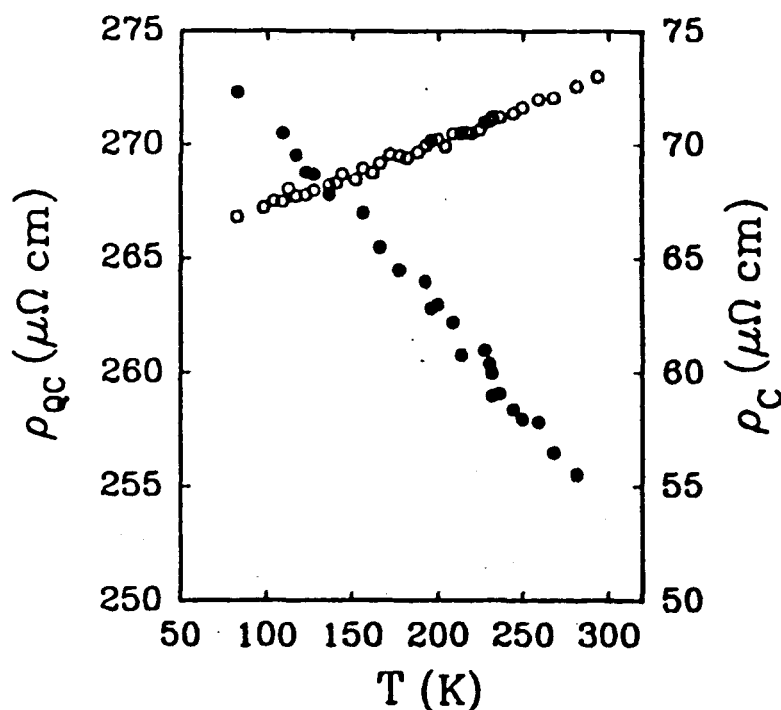


Abbildung 2.7: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von dekadagonalen Quasikristallen in $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$. o: Messung entlang der zehnzähligen (periodischen) Achse; •: Messung in der quasiperiodischen Ebene senkrecht dazu (aus [187]).

2.4.3 Gemessene Eigenschaften

Seitdem Quasikristalle bekannt sind, stellt sich die Frage, ob diese neuartigen Strukturen ebenso neuartige Materialeigenschaften besitzen. Seit langem ist bekannt, daß viele (auch technisch interessante) Eigenschaften maßgeblich von der Gittersymmetrie beeinflusst werden.

Als Eigenschaft perfekter Quasikristalle (z.B. in Al-Cu-Fe [104, 151] oder Al-Pd-Mn [170]) hat sich in den letzten drei Jahren ein extrem hoher elektrischer Widerstand bei tiefen Temperaturen (bis zu $11000 \mu\Omega\text{cm}$ bei 4 K [150]) herausgestellt. Obwohl bisher alle diese Quasikristalle aus ca. 65% Aluminium sowie anderen metallischen Elementen bestehen, weisen ihre Widerstandskurven halbleiterähnliches Verhalten auf. Dies wurde als Folge der Lokalisierung der Elektronen in einem quasiperiodischen Gitter, wie von der Theorie seit langem vorhergesagt [47], interpretiert. Einige Messungen deuten auf einen Metall-Isolator-Übergang hin [150]. Die Lokalisierung der Elektronen ist verknüpft mit der Existenz eines Pseudogaps (eines tiefen Minimums der elektronischen Zustandsdichte). Dieses Pseudogap liegt, übereinstimmend mit der Idee der Hume-Rothery-Phasen (s. Abschn. 2.3), bei der Fermienergie [104, 226]. Interessanterweise *sinkt* der Widerstand, je *stärker* die quasikristalline Struktur gestört ist [151, 170, 226]. Änderungen der Zusammensetzung der Probe von nur 0.5 at.% können den Verlauf der Widerstandskurven sogar qualitativ verändern [104].

Auch in durch langsames Abkühlen (s. Abschn. 4.3) hergestelltem dekadagonalem Al-

Co-Cu(-Si) wurden erstaunlich niedrige elektrische Leitfähigkeiten gemessen [187, 201] – allerdings nur in der quasiperiodischen Ebene senkrecht zur zehnzähligen Achse. Parallel dazu sind die Proben normal metallisch leitend (Abb. 2.7). Für dekagonales Al-Co-Ni wurde qualitativ gleiches Verhalten beobachtet [201, 255]. In der dekagonalen Phase kann man somit den unterschiedlichen Einfluß von periodischer und quasiperiodischer Atomanordnung auf den elektrischen Widerstand direkt ablesen. Messungen, bei denen die elektronischen Eigenschaften mit struktureller Perfektion und Zusammensetzung korreliert wurden, fehlen jedoch bisher.

Eine Zusammenfassung bisheriger experimenteller Ergebnisse und ihrer Interpretationsansätze enthält der Übersichtsartikel von Poon [226].

Auffällige Anisotropien wurden bei dekagonalen Al-Co-Cu(-Si) und Al-Co-Ni Quasikristallen auch beim Hallkoeffizienten [321], der Wärmeleitfähigkeit [320] und der Suszeptibilität [194] beobachtet. Hinweise auf eine Anisotropie der mechanischen Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit gefunden (s. Abschn. 7).

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie

Aufgrund der zentralen Bedeutung für diese Arbeit ist der Transmissionselektronenmikroskopie ein eigenes Kapitel gewidmet. Im folgenden werden Probenpräparation, Mikroskop-aufbau und Kontrastentstehung erläutert.

3.1 Probenpräparation

Für die Transmissionselektronenmikroskopie benötigt man Proben, die für den Elektronenstrahl transparente Bereiche aufweisen. Je nach Material und Beschleunigungsspannung des Mikroskops bedeutet das, daß die Probe Stellen mit Dicken von maximal 50 – 500 nm haben muß [128]. Die Präparation solcher Proben erfordert spezielle Methoden. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Präparationsverfahren verwendet: Ionendünnen und Pulverisieren. Detailliertere Beschreibungen ersterer Methode und weiterer Verfahren finden sich in dem Buch von Goodhew [91].

Für die **Ionendünnung** müssen die Probenstücke zunächst mechanisch vorgedünnt werden. Dazu wird der Schmelzling mit einer Diamantsäge in Scheiben zerschnitten, die gegebenenfalls noch auf eine Dicke von weniger als 1 mm heruntergeschliffen werden müssen. Aus diesen werden mit einer Ultraschallsäge Scheibchen mit dem Durchmesser 3 mm (vorgegeben durch den Probenhalter des Mikroskops) ausgestanzt. Diese werden auf einer Schleifscheibe auf ca. 100 μm abgedünnt und poliert, dann wird mit einem, 'Dimpler' genannten, Spezialgerät eine Mulde in die unpolierte Seite geschliffen. Die Probe sollte danach an ihrer dünnsten Stelle etwa 20 – 30 μm dick sein. In einer Ionendünnung wird dieses Scheibchen schließlich von beiden Seiten mit je einem Argonstrahl beschossen; dabei wird gleichmäßig Material abgetragen, bis ein kleines Loch in der Mitte entsteht. Der Dünnungsvorgang kann automatisch beendet werden, wenn ein Laser auf die Ionendünnungsanlage gesetzt wird, dessen Stahl von oben auf die Probe fällt; entsteht ein Loch, wird der Ionenstrahl durch einen optoelektronischen Schalter, der sich unter der Probe befindet, abgeschaltet. Die Ränder des Lochs sind jetzt für den Elektronenstrahl transparent.

Bei Al-Co-Cu(-Si) bildet sich unter Beschuß mit Argonionen einer kinetischen Energie von 5 keV eine störende Oberflächenschicht [324, 325]. Derartige Effekte wurden auch bei anderen quasikristallinen Proben beobachtet [74, 129, 207, 234]. Vermutlich werden beim Sputtern bevorzugt Aluminium-Atome abgelöst [74, 234, 324] und damit die Zusammensetzung der Oberfläche verändert. Um dies zu vermeiden, wurden die Proben nur bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV gedünnt. Sobald sich das erste Loch zeigte (nach typischerweise um die 15 Stunden), wurde der Einschußwinkel von 18° auf 12° herabgesetzt, bis das Loch die gewünschte Endgröße von etwa $300\text{ }\mu\text{m}$ hatte. Danach wurde noch ca. 60 min bei 9° nachgedünnt. Um thermische Schäden während des Ionendünnungsprozesses möglichst gering zu halten, wurden die Proben über einen Kühlfinger, der in eine Kanne mit flüssigem Stickstoff eintauchte, gekühlt.

Eine spezielle Problematik ist das Vorhandensein von kleinen Poren im Schmelzling (s. Abschn. 4.4). Beim Herausstanzen muß darauf geachtet werden, daß die Proben möglichst wenig dieser Hohlräume enthalten. Die automatische Abschaltung der Ionendünnungsanlage, die beim Auftreten eines Lochs anspricht, läßt sich nur dann benützen, wenn die Probe nicht schon von vorneherein löchrig ist. Überdies können die Poren auch zum Ausbrechen von Probenabschnitten führen; entlang der Bruchkanten ist die Probe aber dann nicht durchstrahlbar.

Die Präparation mittels Ionendünnung ist in der Lage, Proben hoher Qualität zu produzieren; bei einem Vergleich mit anderen Methoden schnitt sie am besten ab [251]. Die Beschreibung hat aber bereits deutlich gemacht, daß dies eine relativ komplizierte und sehr zeitaufwendige Methode ist. Für Routineuntersuchungen, bei denen es weniger auf Probenqualität als auf -durchsatz ankam, wurde daher die Probe in einem Mörser pulverisiert, dann mit Alkohol aufgeschwemmt und entweder der Alkohol auf ein mit einem Kohlenstoff-Film überzogenes Kupfernetzchen (Durchmesser wieder 3 mm) aufgetropft oder dieses Netzchen in die Flüssigkeit eingetaucht. In beiden Fällen bleiben dabei kleine Schwebeteilchen aus Probenmaterial auf dem Kohlenstoff haften, die oft an ihren Rändern hinreichend transparent waren, um Beugungsbilder aufnehmen zu können. Dem Auftropfen ist der Vorzug zu geben, da die Metallteilchen sich hierbei nur auf einer Seite befinden und die Probe dann so ins Mikroskop eingebaut werden kann, daß diese Seite nach oben weist. Dies verringert die Gefahr, daß Partikel in der Mikroskopsäule verloren gehen und dort eine Blende verschmutzen oder durch Veränderung der Magnetfelder die Abbildungseigenschaften verschlechtern.

3.2 Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

Wie ein konventionelles Lichtmikroskop benutzt auch ein Elektronenmikroskop ein mehrstufiges Linsensystem für die Bilderzeugung. Das abbildende System besteht aus drei Hauptkomponenten (Beleuchtungssystem, Objektivlinse und Vergrößerungssystem), die hintereinander in die evakuierte Mikroskopsäule integriert sind. Die Strahlengänge für die beiden Hauptbetriebsfälle der konventionellen Transmissionselektronenmikroskopie (im Unterschied zur hochauflösenden, die hier nicht behandelt wird) sind in Abb. 3.1 schematisch zu erkennen. Die konstruktive Ausführung ist in Abb. 3.2 am Beispiel des JEOL 2000EX (ma-

ximale Beschleunigungsspannung 200 kV) ersichtlich; nicht gezeigt sind Hochspannungsversorgung, Steuerungselektronik, Bedienungspult, Schwingungsdämpfung, Kühlkreisläufe und Vakuumkomponenten.

Das **Beleuchtungssystem** dient der Erzeugung des Elektronenstrahls. Durch thermische Emission einer Haarnadelkathode entstehen freie Elektronen, die dann durch einen Wehnelt-Zylinder gebündelt und beschleunigt werden. Als Kathodenmaterial wird meist Wolfram oder, wie in diesem Fall, Lanthan-Hexaborid (LaB_6) verwendet. Je nach Beschleunigungsspannung unterteilt man Nieder- (bis 100kV), Mittel- (bis 400 kV) und Hochspannungsmikroskope (bis 1.2 MeV). Mit diesem Elektronenstrahl, der je nach Anregung der Kondensorlinse(n) stark gebündelt (konvergent) oder parallel ist, wird dann die Probe beleuchtet, die in einem Halter sitzt. In den für diese Arbeit verwendeten Doppelkipphalter kann die Probe um zwei zueinander senkrechte Achsen gekippt werden.

Ausser dem aus den ungestreuten Elektronen bestehenden **Nullstrahl** verlassen die Probe auch abgebeugte Strahlen. Die **Objektivlinse** erzeugt ein Beugungsbild, indem sie alle unter dem gleichen Winkel an der Objektunterseite austretenden Strahlen auf den selben Punkt in der hinteren Brennebene des Objektivs fokussiert. Dort befindet sich auch die **Objektiv(apertur)blende**, mit deren Hilfe man gezielt Strahlen für die Bilderzeugung auswählen kann (s. Abschn. 3.3). In der ersten Bildebene entsteht ein vergrößertes Bild der Probe. Durch die hier eingebaute Feinbereichsbeugungsblende (*engl.* selected area diffraction = **SAD**) kann dann ein kleiner Bereich des Bildes ausgewählt werden, sodaß das am Ende aufgezeichnete Beugungsbild genau dieser Region zuzuordnen ist.

Das aus Zwischen- und Objektivlinsen bestehende **Vergrößerungssystem** erzeugt nun ein dreistufig vergrößertes Bild bzw. ein zweistufig vergrößertes Beugungsbild vom untersuchten Objekt, das auf einem Leuchtschirm oder, über eine CCD-Kamera übertragen, auf einem Videobildschirm betrachtet werden kann. Die Bildaufzeichnung erfolgt durch eine Kamera mittels Negativfilm.

Neben diesen abbildenden Linsen gibt es noch eine Vielzahl weiterer (s. Abb. 3.2), die zur Astigmatismus-Korrektur dienen. Ihre richtige Regelung ist für die Qualität des aufgenommenen Bilds von großer Bedeutung.

3.3 Beugung und Kontrastentstehung im Transmissionselektronenmikroskop

3.3.1 Beugungsbilder

Beim Durchgang durch die Probe streuen die Elektronen des Strahls elastisch und inelastisch. Für die abbildende Transmissionselektronenmikroskopie und die Beugungsanalyse sind die elastisch gestreuten Elektronen von Interesse. Die inelastisch gestreuten Elektronen und die bei diesen Prozessen entstehende Röntgenstrahlung werden für die analytische Mikroskopie verwendet, etwa zur Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS, s. Abschnitt 8.2) oder zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie (**EDX** oder **EDS**), die durch Detektion der charakteristischen Röntgenquanten eine Elementanalyse der Probenstelle durchführt [191]. In diesem Abschnitt sollen kurz die wichtigsten Elemente der Theorie

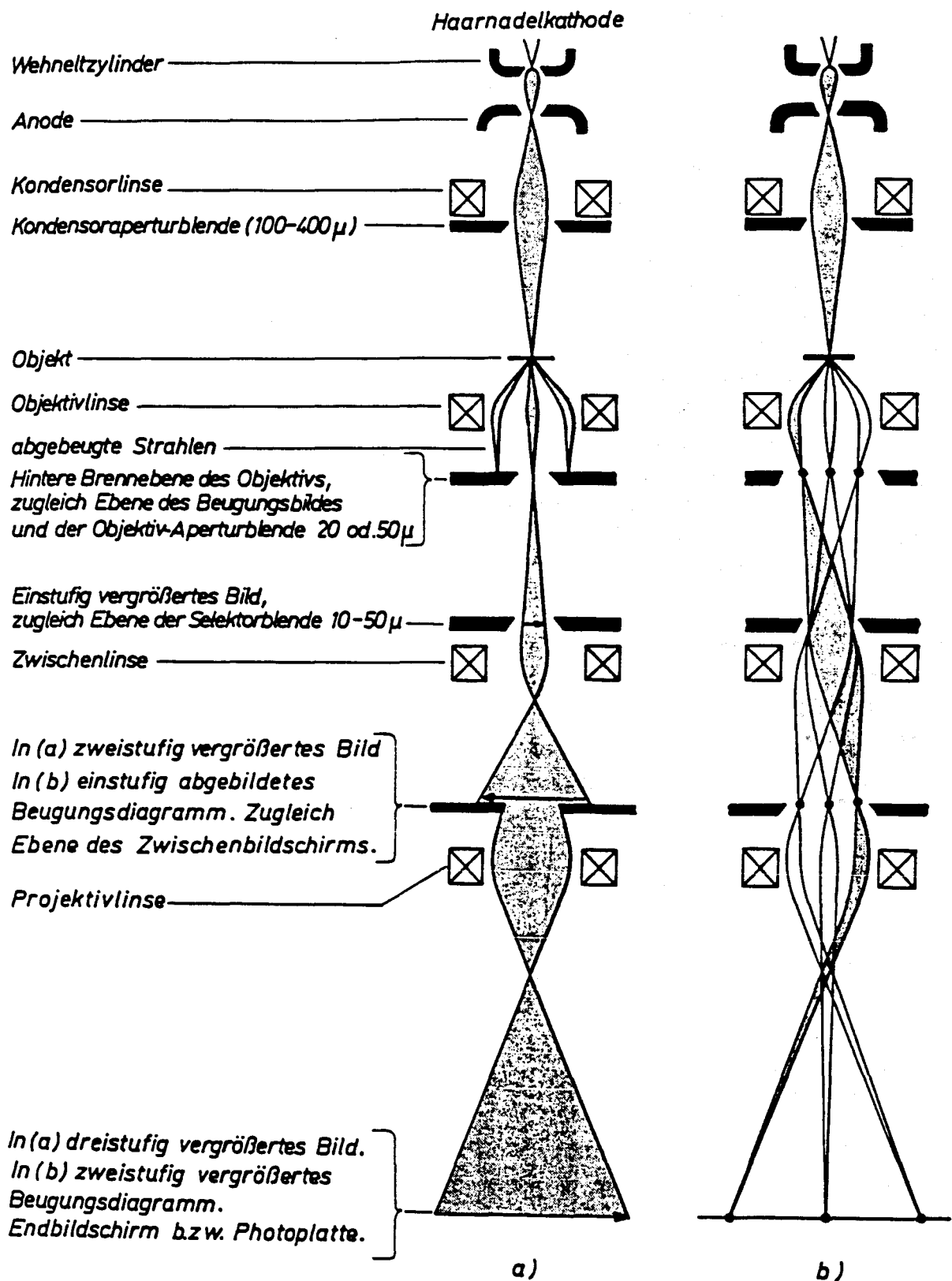


Abbildung 3.1: Schematischer Strahlengang in einem Transmissionselektronenmikroskop: a) für dreistufige Hellfeldabbildung, b) für Feinbereichsbeugung (SAD) (aus [116]).

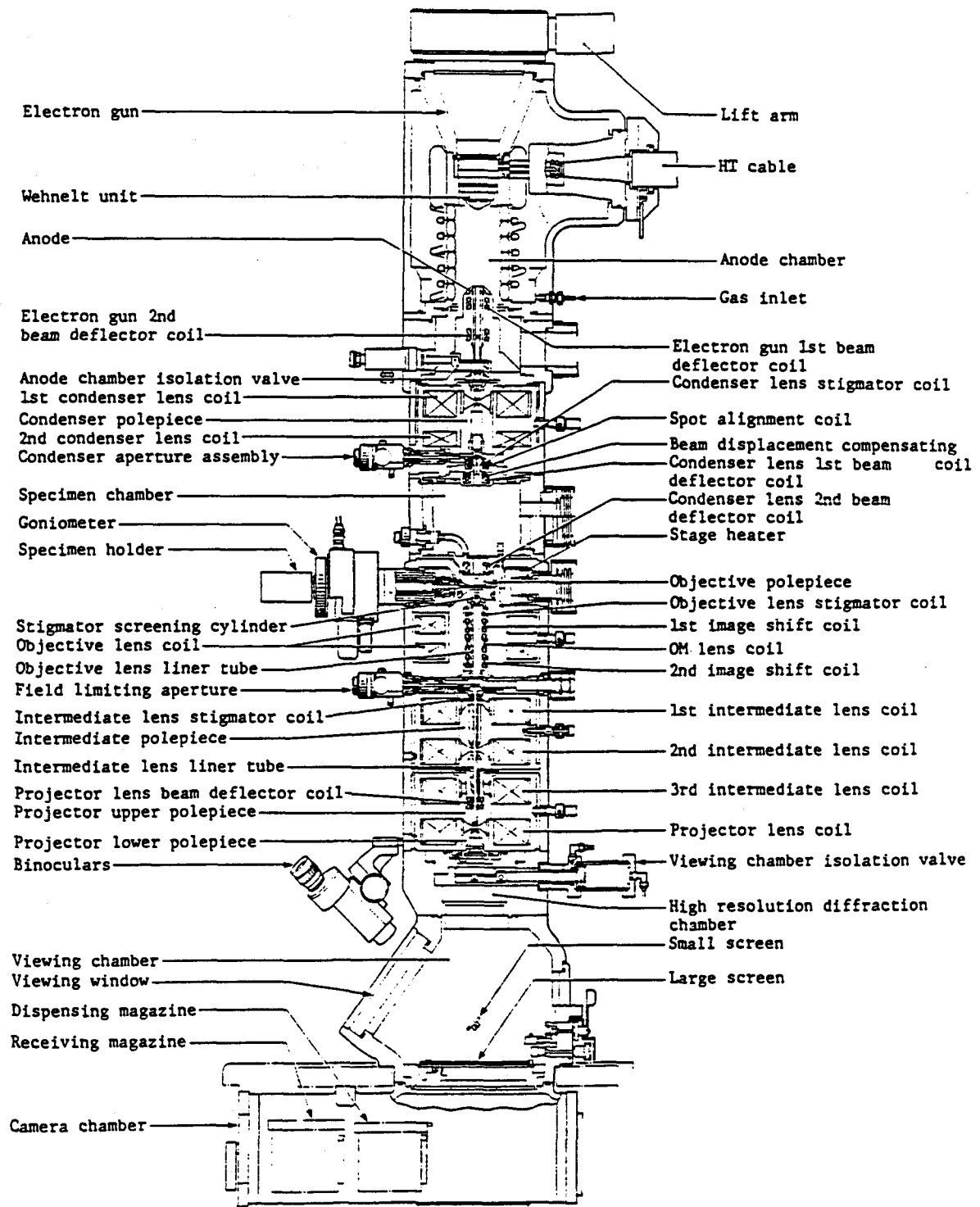


Abbildung 3.2: Querschnitt durch die Mikroskopsäule des JEOL 2000EX (aus [133]).

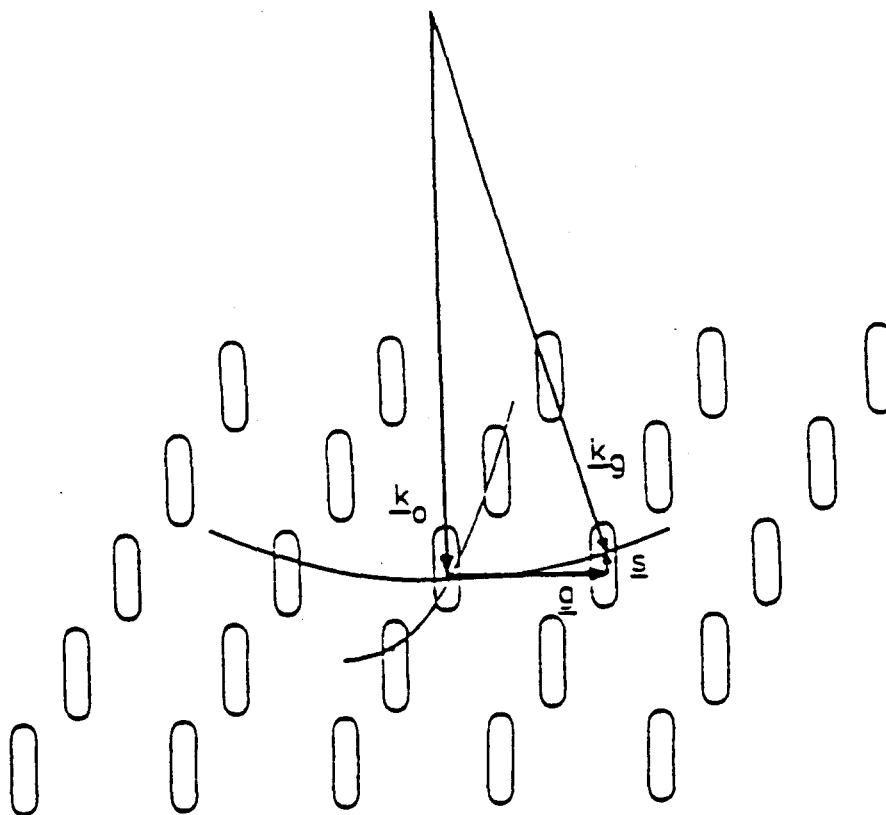


Abbildung 3.3: Ewald-Konstruktion zur Bestimmung der Streuvektoren $\vec{k}_g$, die die Bragg-Bedingung erfüllen. Die Punkte des reziproken Gitters sind in TEM-Proben wie gezeigt entartet (aus [268]).

für die elastische Streuung am Festkörper beschrieben werden.

Fällt ein Elektronenstrahl¹ mit dem Wellenvektor $\vec{k}_0$ auf einen (Quasi)Kristall, so erhält man als Bedingung für konstruktive Interferenz aller elastisch an den Punkten des Gitters $\mathbf{L}$ gestreuten Strahlen, daß deren Wellenvektor $\vec{k}_g$ folgender Gleichung gehorchen muß [3]:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k}_0 - \vec{k}_g) = 2\pi m \quad \forall \vec{R} \in \mathbf{L} \quad (3.1)$$

Dabei ist m eine ganze Zahl. Die Gesamtheit aller Vektoren $\vec{g} = \vec{k}_0 - \vec{k}_g$ bildet das reziproke Gitter. Gleichung 3.1 ist äquivalent [3] zur bekannten Bragg-Beziehung:

$$2d \sin \vartheta = m\lambda, \quad \lambda = 1/|\vec{k}_0| = 1/|\vec{k}_g|, \quad d: \text{Netzebenenabstand} \quad (3.2)$$

$$\vartheta = 90^\circ - \angle(\vec{k}_0, \vec{k}_g): \text{Braggwinkel} \quad (3.3)$$

¹Gleiches gilt für Röntgen- und Neutronenstreuung.

Sie hat aber den Vorteil, daß sie sich mit Hilfe der **Ewald-Konstruktion** [3] gut veranschaulichen läßt (Abb. 3.3). Hierbei wird $\vec{k}_0$ ins reziproke Gitter eingezeichnet; konstruktive Interferenz tritt dann auf, wenn die **Ewald-Kugel** mit Radius $|\vec{k}_0|$ durch einen reziproken Gitterpunkt geht. Aufgrund der endlichen Ausdehnung der Probe (des Gitters im Realraum) sind die reziproken Gitter'punkte' in der Realität jedoch ausgeschmiert [76], und zwar umso stärker, je geringer die Größe der Probe ist. Da Transmissionselektronenmikroskop-Proben in Einfallrichtung immer besonders dünn sind, sind in diesem Fall die Beugungspunkte zu Stäbchen wie in Abb. 3.3 entartet, die parallel zur Probennormale orientiert sind. Daher lassen sich die Reflexe auch dann noch beobachten, wenn $\vec{k}_0 - \vec{k}_g = \vec{g}$ nur näherungsweise gilt. Die Differenz $\vec{s}_g := \vec{k}_g - \vec{k}_0 - \vec{g}$ heißt **Anregungsfehler**. Je größer s_g wird, desto mehr nimmt die Intensität des Reflexes $\vec{g}$ ab. Bei einem stark angeregten Reflex ($s_g \simeq 0$) spricht man von **dynamischen**, bei schwach angeregtem ($s_g \gg 0$) von **kinematischen Anregungsbedingungen**.

Wird die Orientierung der Probe (durch die Einstellung des Doppelkipphalters) so gewählt, daß außer dem Nullstrahl nur noch ein weiterer Reflex angeregt ist, spricht man von einem **Zweistrahlfall**. Für die bei Transmissionselektronenmikroskopen verwendeten Elektronenenergien ist die Krümmung der Ewaldkugel sehr klein. Ist $\vec{k}_0$ parallel zu einer niedrig indizierten Richtung gewählt, liegen viele reziproke Gittervektoren $\vec{g}$ in der Nähe der Ewaldkugel und man erhält in diesem **Lauefall** ein Punktmuster aus vielen Beugungsreflexen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß bei bestimmten Kristallgittern auch spezielle Reflexe systematisch ausgelöscht sein können. Diese Auslöschungsregeln sind wichtige Hinweise auf die im Gitter enthaltenen Symmetrieelemente [149].

3.3.2 Kikuchilinen

Ausser den scharfen Beugungsreflexen tritt bei dicken Probenstellen auch ein System aus hellen und dunklen Linien im homogenen diffusen Streuhintergrund auf. Diese **Kikuchilinen** werden durch Elektronen verursacht, die zweifach, zuerst inelastisch, dann elastisch gestreut werden [76, 128, 116].

Entstehung und geometrische Lage der Kikuchilinen können anhand von Abb. 3.4 gut veranschaulicht werden. Die Probe ist hierbei so orientiert, daß die Braggbedingung Gl. 3.3 nicht erfüllt ist. Die einfallenden Elektronen werden am Punkt O inelastisch gestreut. Dabei ist die Streuintensität in Vorwärtsrichtung am größten und nimmt mit zunehmendem Streuwinkel stark ab. Für die in Richtung A bzw. B gestreuten Elektronen sei dann die Braggbedingung erfüllt; sie werden an den eingezeichneten Gitterebenen X elastisch gebeugt und in die Richtungen C bzw. D gestreut. Da die Streuwahrscheinlichkeit für den Pfad $OB(C)$ sehr groß ist, wird bei C eine gegenüber dem ansonsten (aufgrund des großen Winkels) relativ dunklen diffusen Hintergrund hohe Intensität beobachtet. Die entlang des Pfades OAD gestreute Intensität kann die in Richtung D/E fehlenden (da nach C gebeugten) Elektronen jedoch, wieder wegen des größeren Streuwinkels, nicht ausgleichen; D erscheint dunkel vor einem (relativ) hellen Untergrund. Da die Elektronen bei O in alle Richtungen, auch aus der Zeichenebene von Abb. 3.4 heraus gestreut und dann an den Ebenen X gebeugt werden, sind die dunklen und hellen Bereiche nicht auf die Punkte C und D/E beschränkt, sondern bilden ganze Kegelschnitte. Diese dunklen und hellen Linien

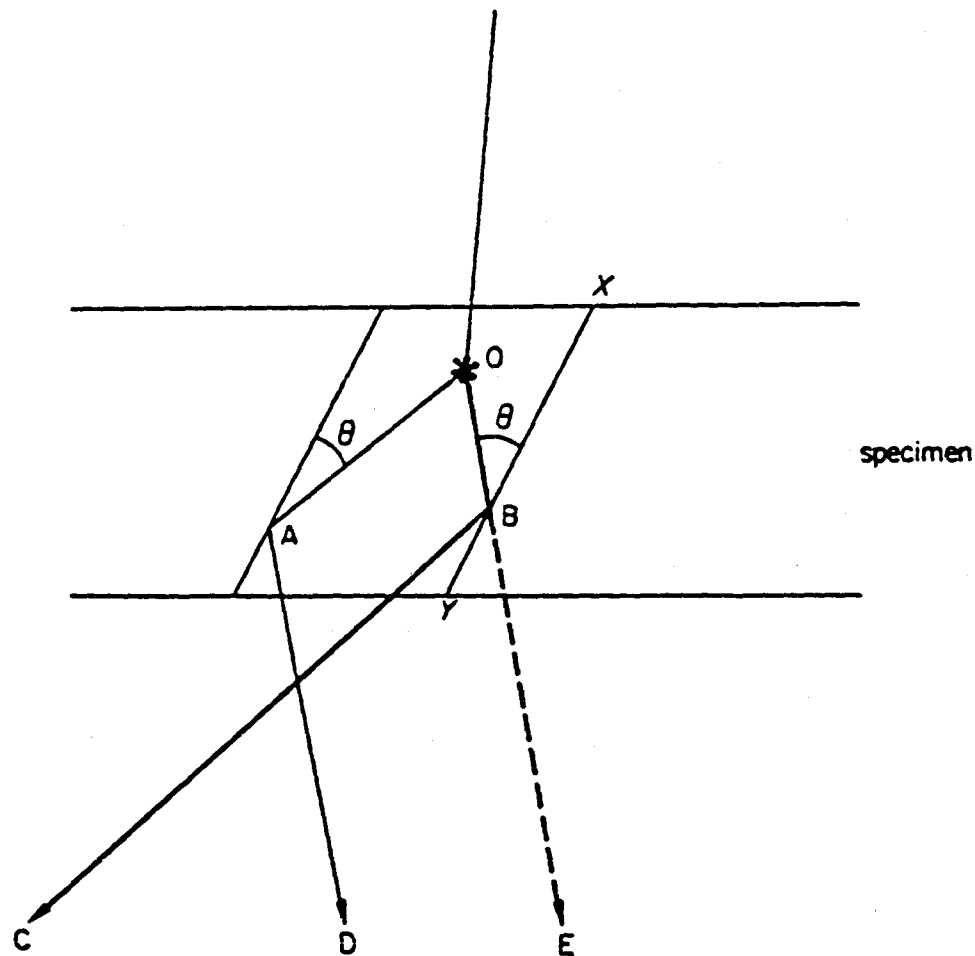


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung zur Entstehung einer dunklen bzw. hellen Kikuchilinie bei D/E bzw. C durch Elektronen, die bei O inelastisch gestreut wurden (aus [76]).

heißen Kikuchilinen.

Kikuchilinen sind für die Bestimmung des Anregungsfehlers sehr nützliche Hilfsmittel. Ist der Anregungsfehler $\vec{s}_g$ exakt gleich Null, liegt der Reflex $\vec{g}$ genau auf der dazugehörigen Kikuchilinie [76, 128, 116].

3.3.3 Beugungskontrast im Realbild

Wie bereits erwähnt, lassen sich mit Hilfe der Objektivaperturblende gezielt Strahlen für die Bilderzeugung auswählen. Trägt nur der Nullstrahl zur Bildentstehung bei, spricht man von einer **Hellfeldabbildung**. Wird ein anderer Reflex $\vec{g}$ benutzt, nennt man dies **Dunkelfeldabbildung**. Da die Schärfe des Bildes aufgrund der Bildfehler nur für Strahlen optimal ist, die nahe der Mikroskopachse laufen, wird in der Praxis dabei nicht die Blende so weit verschoben, daß der gewünschte Reflex in ihre Mitte gelangt. Stattdessen wird mit-

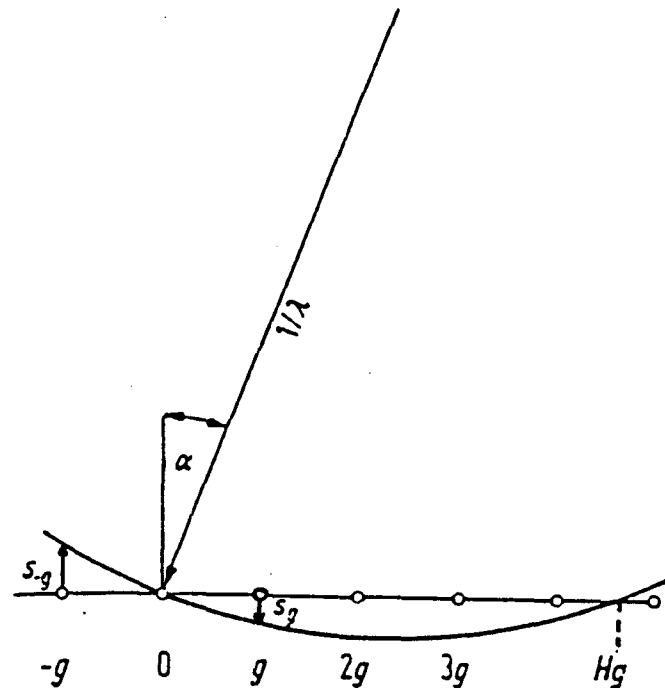


Abbildung 3.5: Anregungsfehler im Fall einer weak-beam Abbildung (aus [268]).

tels Ablenkspulen der einfallende Strahl so weit verkippt, daß der Nullstrahl dort zu liegen kommt, wo zuvor $-\vec{g}$ war, und der Reflex $\vec{g}$ sich dann in der zentrierten Blende befindet. Um eine ausreichende Belichtung zu gewährleisten, ist es im Dunkelfeldmodus außerdem nötig, einen Zweistrahlfall mit dem zur Abbildung verwendeten $\vec{g}$ einzustellen. Um gut interpretierbare Abbildungsbedingungen zu gewährleisten, wird dies aber üblicherweise auch bei Hellfeldbildern gemacht.

Im Hellfeldbild erscheinen Bereiche, in denen sehr stark gebeugt wird, dunkel – hier fehlt Intensität. Dagegen tritt in den Bereichen, in denen die Braggbedingung nicht erfüllt ist, praktisch kein Intensitätsverlust auf, die die Strahlintensität vermindern kann. Im Dunkelfeldbild erscheinen jedoch alle Bereiche, die in Richtung des für die Abbildung benutzten $\vec{g}$ abbeugen, als hell, alle anderen dunkel.

Die gebeugte Intensität hängt sehr sensitiv vom Anregungsfehler ab. Insbesondere können Probenverbiegungen oder lokale Gitterverzerrungen zu einer Veränderung der Anregungsbedingungen führen, die sich im Bild in Intensitätsunterschieden bemerkbar macht. Besonders bedeutsam ist dies für die Verzerrungsfelder in der Nähe von Versetzungen, die auf diese Weise sichtbar gemacht werden können (s. Abschn. 6.2).

Zwar nimmt die Intensität bei zunehmenden Anregungsfehler ab, dafür aber die Bildschärfe zu [75]. Dies versucht die von Cockayne entwickelte [49, 235] **weak-beam Technik** [48], insbesondere bei der Versetzungsabbildung, auszunutzen. Dabei wird die Dunkelfeldabbildung mit einem Reflex $\vec{g}$ durchgeführt, obwohl $n \cdot \vec{g}$ ($n \in \mathbb{N}$) angeregt ist, was natürlich einen extrem starken Anregungsfehler zur Folge hat (Abb. 3.5). Eine detail-

lierte Anleitung zur Durchführung solcher Aufnahmen findet sich im Buch von Edington [75]².

Für weitergehende Informationen über die Transmissionselektronenmikroskopie wird auf die Literatur verwiesen: Als Einführungen können die Bücher von Hornbogen [128] und Heimendahl [116] dienen. Der Band von Chescoc und Goodhew [45] beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Bedienung des Geräts und ist, ebenso wie die umfassende und empfehlenswerte Darstellung von Edington [75, 76, 77], für Anwender geschrieben. Theoretische wie praktische Aspekte werden in dem von Bethge und Heydenreich herausgegebenen Band behandelt [21]; das sehr kompakt geschriebene Werk von Reimer [236] bietet eine Fülle weiterer Detailinformationen.

²Allerdings ist Fig. 1.12 (d) fehlerhaft: Das Kikuchiband müßte beim Reflex -3 laufen.

Kapitel 4

Metallurgische Untersuchungen im System Al–Co–Cu(–Si)

4.1 Das Al–Co–Cu Phasendiagramm

Bei Beginn dieser Arbeit gab es nur eine, sehr kurze Veröffentlichung mit einem vollständigen Al–Co–Cu Phasendiagramm (bei 600°C) [258]. Die Phasenanalyse wurde jedoch allein auf der Grundlage von Röntgendiffraktogrammen durchgeführt. Die dekadonale Phase taucht in diesem Phasendiagramm als "X"-Phase auf; ihre Struktur bzw. ihr Diffraktogramm wird fälschlich als 'vermutlich ähnlich der von γ -Messing' bezeichnet. Überdies steht das Diagramm in einer Reihe von Punkten im Widerspruch zu anderen Untersuchungen. Insbesondere weist das binäre Al–Cu Phasendiagramm [202] bei 600°C über einen relativ großen Bereich hinweg die flüssige Phase aus; diese fehlt in dem Phasendiagramm von Skolozdra et al. [258] völlig. Eine Übersicht über den 'vor-quasikristallinen' Kenntnisstand und einen Versuch, die Widersprüche zwischen den Artikeln aufzulösen, gibt der Übersichtsartikel von Ran [231]. Erstaunlicherweise ignoriert dieser Artikel, obwohl erst 1991 erschienen, völlig die inzwischen längst bekannte und bereits etablierte [112, 286] dekadonale Phase und übernimmt stattdessen die falsche Strukturbestimmung von Skolozdra et al. [258]. (Deren "X"-Phase verwandelte sich allerdings in eine " κ "-Phase.)

Angesichts dieser Unstimmigkeiten erschien eine genauere Untersuchung des ternären Phasendiagramms angeraten. Eine detaillierte Kenntnis bietet die einzige Möglichkeit, die vielen, sich oftmals widersprechenden Einzelergebnisse (s. Abschn. 2.4.2) in ein geschlossenes Gesamtbild einzufügen. Erst auf dieser Basis ist es möglich, fundierte Schlüsse z.B. zur Stabilität der quasikristallinen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur zu machen; die Untersuchung nur einer oder zweier Zusammensetzungen reicht hierzu nicht aus. Um eine Vorstellung von den möglicherweise ablaufenden Reaktionen und Umwandlungsmechanismen zu erhalten, ist die Anfertigung von isothermen Phasendiagrammen bei verschiedenen Temperaturen nötig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Bestimmung des Phasendiagramms für Al-Konzentrationen von mehr als 50% [94, 95, 96, 100] eine genaue lokale Strukturanalyse der dekadonalen Phase mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. In Abb. 4.1 wird der isotherme Schnitt bei 600°C durch das vorläufige ternäre Phasendia-

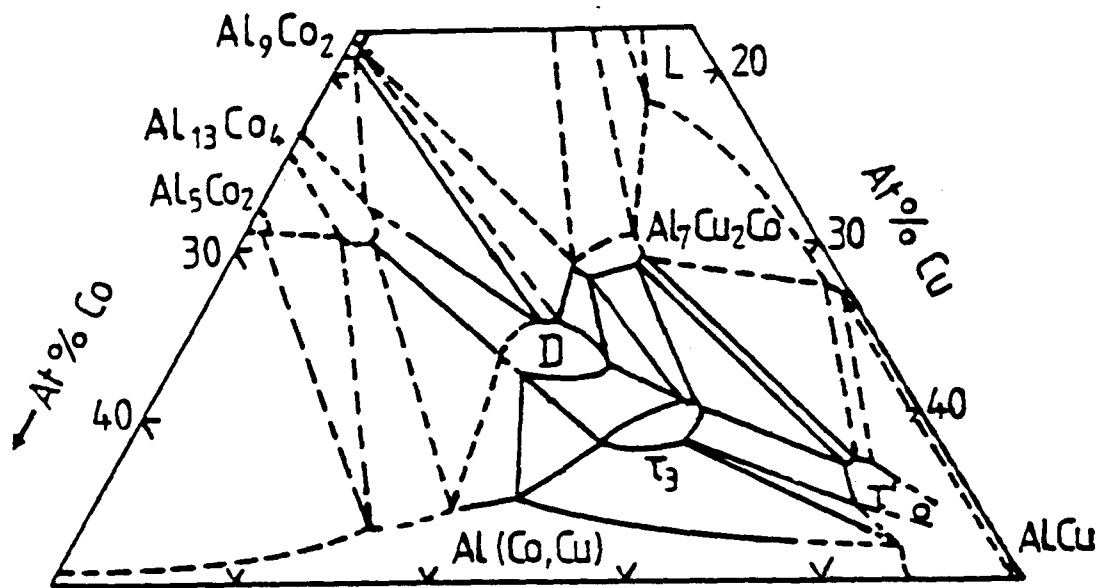


Abbildung 4.1: Ausschnitt des vorläufigen Phasendiagramms von Al-Co-Cu bei 600°C (nach [95]). "D" bezeichnet die dekadonale Phase, "L" die flüssige.

gramm gezeigt. Systematische Strukturuntersuchungen der kristallinen Phasen wurden nur mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt [97, 99] und werden hier nicht behandelt. Interessanterweise stellt man fest, daß entlang der Linie $AlCu-AlCo$ eine größere Anzahl von Phasen existiert. Diese Linie entspricht, unter der Hypothese der Valenzen 3 für Al, 0 für Co und 1 für Cu, einer Linie mit konstantem $e/a = 2$, was die Annahme von Hume-Rothery-Phasen (s. Abschn. 2.3) unterstützt. Auch in Al-Co-Ni und Al-Cu-Fe wurden Hinweise auf Hume-Rothery-Effekte gefunden (s. Abschn. 2.3).

Bei der Transmissionselektronenmikroskop-Untersuchung wurde besonderes Augenmerk auf eine Unterscheidung zwischen zwei- und eindimensionalen Quasikristallen sowie deren 'Approximanten' gelegt. Dafür eignet sich am besten eine genaue Analyse der Beugungsbilder mit vermuteter zehnzähliger Symmetrie. In Abb. 5.1 (a) ist das perfekte zehnzählige Beugungsbild als Referenz zu sehen, dagegen in Abb. 4.13 die entsprechende Zonenachse eines eindimensionalen Quasikristalls. Die eindimensional-quasikristalline Phase [110, 327] wurde jedoch nie als Gleichgewichtsphase beobachtet. Bis auf die im nächsten Abschnitt besprochenen Veränderungen bei Cu-armen Proben wiesen alle für die Erstellung von Abb. 4.1 untersuchten Proben Beugungsbilder auf, die mit denen von Abb. 5.1 übereinstimmten.

Mit der Bestimmung der Zusammensetzung der dekadonalen Phase im thermischen Gleichgewicht (s. Abb. 4.1 und 4.2) ist eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung eines genauen Strukturmodells geschaffen. Ein zweiter interessanter Aspekt betrifft jedoch die Veränderungen des thermodynamischen Existenzbereichs des Quasikristalls in Abhängigkeit von der Temperatur. Das in Abschn. 2.2.5 erwähnte 'random-tiling' Modell [118, 298] sagt voraus, daß Quasikristalle unterhalb einer kritischen Temperatur instabil werden sollten [298]. In Al-Cu-Fe wurde experimentell bereits eine Zusammenschnürung des Stabilitäts-

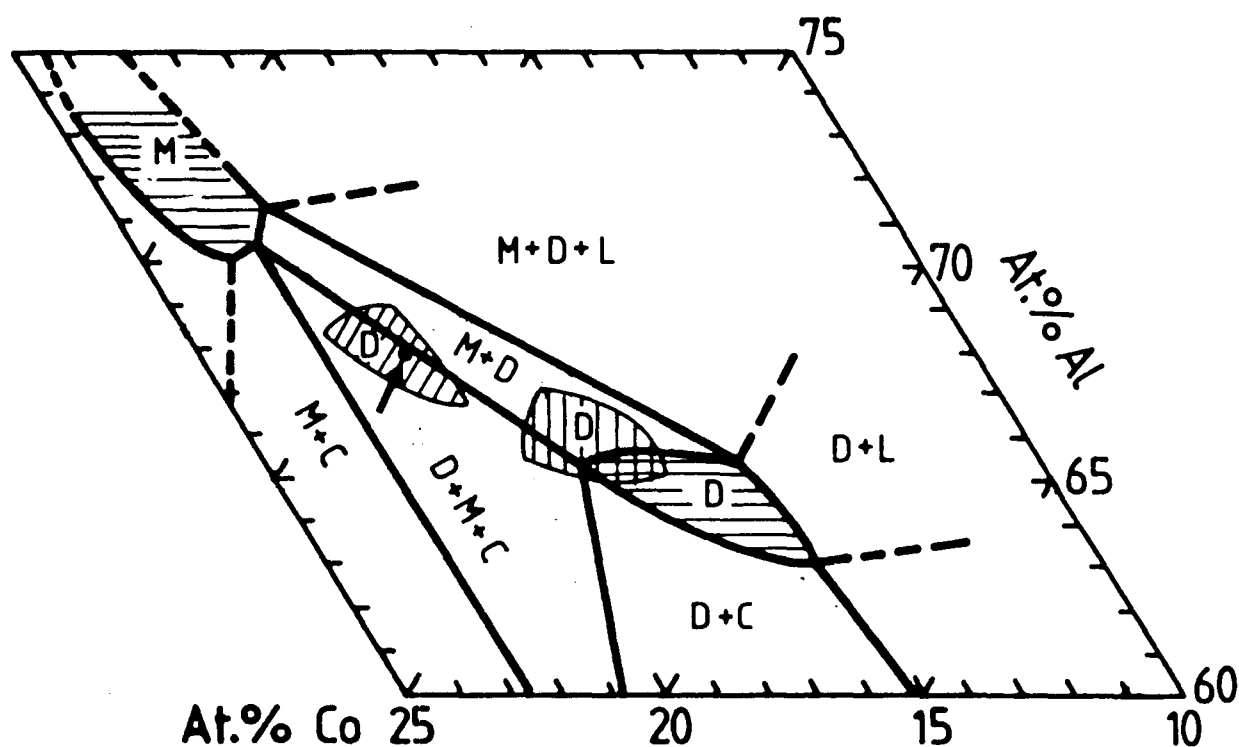


Abbildung 4.2: Detailausschnitt des vorläufigen Phasendiagramms von Al-Co-Cu (nach [96]). Gezeigt ist der Existenzbereich der dekagonalen ("D") und der monoklinen ("M") Phase bei 800°C (waagrecht schraffiert) mit ihren Verbindungslinien, sowie der der dekagonalen Phase bei 900°C (senkrecht schraffiert) und 1000°C (schräg schraffiert). "C" bezeichnet die Al(Co,Cu)-Phase mit CsCl-Struktur.

bereichs mit abnehmender Temperatur nachgewiesen [78], ebenso in Al-Co-Ni [146].

Abb. 4.2 zeigt die Veränderungen des Stabilitätsbereichs der dekagonalen Phase im Al-Co-Cu Phasendiagramm. Im untersuchten Temperaturbereich findet eine starke Verschiebung statt: Je höher die Temperatur, desto mehr wandert der Bereich in Richtung der monoklinen $Al_{13}Co_4$ -Phase. Ausserdem beobachtet man eine Vergrößerung des Stabilitätsbereichs mit abnehmender Temperatur. Dies ist jedoch ein typisches Verhalten bei Phasen, die, wie die dekagonale (s. unten), durch eine peritektische Reaktion entstehen (können). Möglich ist, daß sich der Bereich bei noch niedrigeren Temperaturen (bei denen das thermodynamische Gleichgewicht jedoch aufgrund mangelnder Atombeweglichkeiten nur noch schwer innerhalb experimentell zugänglicher Zeiten erreicht wird) wieder, wie bei Al-Cu-Fe, verkleinert.

Die Verschiebung des Stabilitätsbereichs hat zur Folge, daß sich die dekagonale Phase, die bei hohen Temperaturen gebildet wird, beim Abkühlen je nach Temperaturverlauf entweder in ein Phasengemisch aus dekagonaler und monokliner $Al_{13}Co_4$ -Phase umwandelt oder stark übersättigt ist. Der Mechanismus der Entmischungsreaktion kann in Legierung-

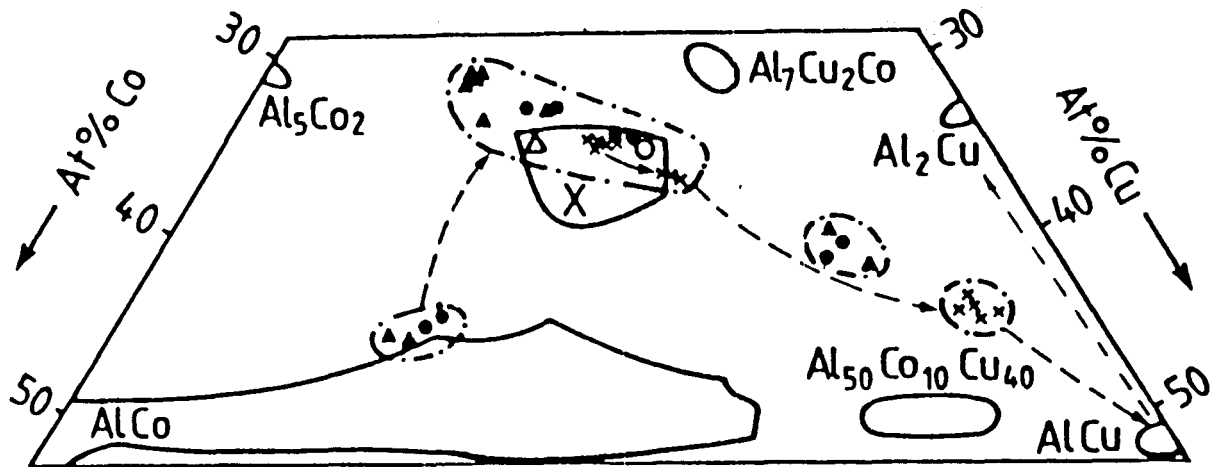


Abbildung 4.3: Schematische Veranschaulichung des Erstarrungsverhaltens von $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$ - (o) und $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ - (Δ) Legierungen im ternären Phasendiagramm (aus [98]). •: Gemessene Zusammensetzungen der jeweiligen Phasen in as-cast $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$, ▲: in as-cast $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, ×: in langsam abgekühltem $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$.

gen, die nach der Entnahme aus dem Schmelzofen nicht weiter nachbehandelt wurden ("as-cast"), durch das Auftreten von monoklinen Ausscheidungen in den dekalagonalen Körnern nachgewiesen werden [97]; Effekte aufgrund von Übersättigung werden im folgenden Abschnitt behandelt.

Viele der bisherigen Untersuchungen an der dekalagonalen Al-Co-Cu Phase wurden an Proben durchgeführt, die durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze hergestellt wurden und dann weder einphasig noch im thermodynamischen Grundzustand waren. Zum genaueren Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse wurden auch Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten durchgeführt [98]. Demnach entsteht die dekalagonale Phase in $Al_{65}Co_{15-20}Cu_{20-15}$ -Legierungen durch eine peritektische Reaktion zwischen der zuerst gebildeten $Al_{50}(Co, Cu)_{50}$ -Phase mit CsCl-Struktur und der Schmelze. Durch eine weitere peritektische Reaktion des Quasikristalls mit der flüssigen Phase entsteht dann eine andere CsCl-Phase (τ' in Abb. 4.1), diesmal jedoch mit einer leerstellengeordneten Überstruktur [40, 192, 288]. Zuletzt entstehen die $AlCu$ - und dann die Al_2Cu -Phase aus der verbliebenen Schmelze. Die Reaktionspfade sind in Abb. 4.3 schematisch durch gestrichelte Pfeile markiert.

4.2 Die Cu-arme dekalagonale Phase

Wie im vorigen Abschnitt bereits erwähnt, weisen die Beugungsbilder von dekalagonalen Proben mit geringem Kupferanteil signifikante Besonderheiten im Vergleich zu den bisher bekannten und in Abschn. 5.1 im Detail untersuchten auf. Diese Veränderungen [102] werden im folgenden erläutert.

4.2.1 Experimentelles

Die Herstellung der $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ und $Al_{65}Co_{25}Cu_{10}$ Legierungen erfolgte in der Schwebeschmelze unter Argonatmosphäre. Teile der Schmelzlinge (von jeweils etwa 10 g) wurden dann bei 1000°C bzw. 1065°C wärmebehandelt und danach in Wasser abgeschreckt. Polierte Querschnitte wurden im Rasterelektronenmikroskop metallographisch untersucht und die Zusammensetzung der Phasen mit EDX bestimmt. Die Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop wurden an pulverisierten und auf Netzchen aufgetragenen Proben durchgeführt (s. Abschn. 3.1).

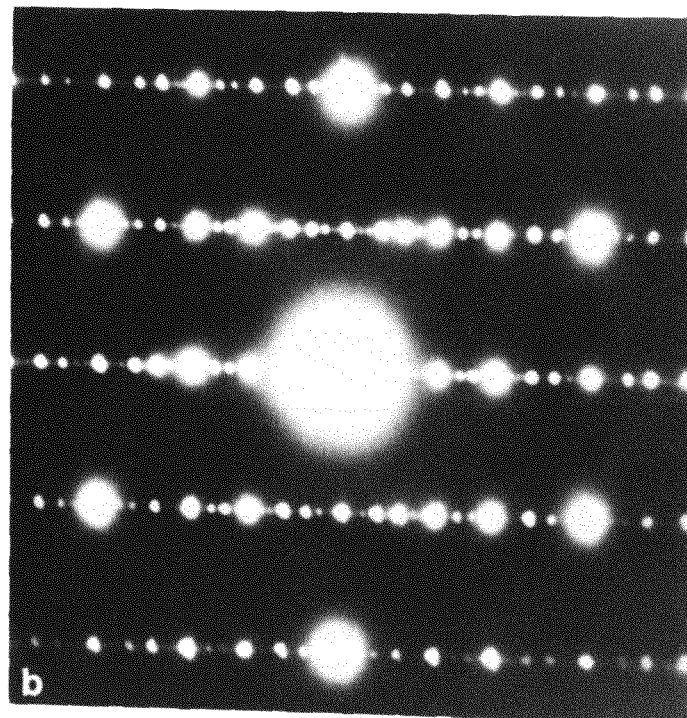
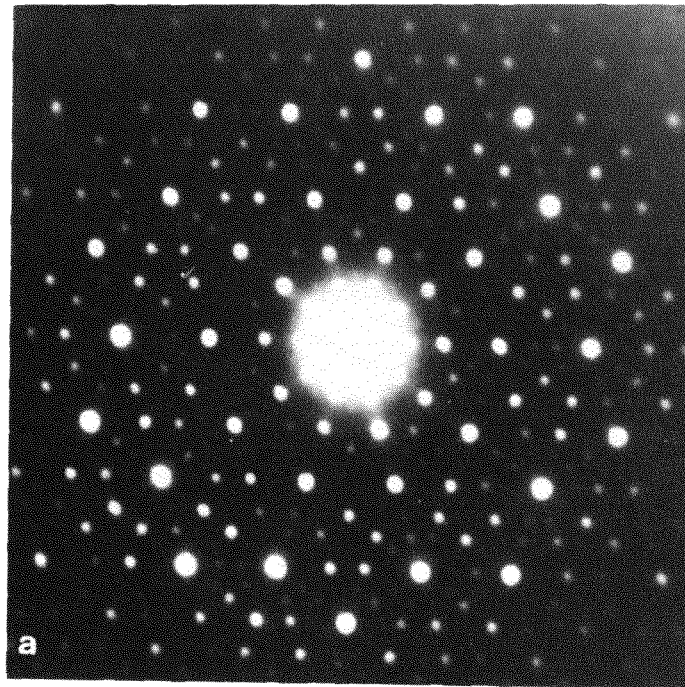
4.2.2 Ergebnisse

$Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ wurde für 24 Std. bei 1000°C getempert und war danach größtenteils einphasig dekagonal; die Anwesenheit geringer Mengen von sekundären Phasen resultierte in keinen meßbaren Unterschieden der Zusammensetzung von Einwaage und Quasikristall.

Abb. 4.4 (a) – (c) zeigt die Elektronenbeugungsbilder der dekalagonalen Phase. Die Reflexe werden im folgenden mit dem von Kek [146, 147] ausgeführten Schema (s. Abschn. 2.2.2) mit fünf Indizes ($hklmn$) bezeichnet, wobei $a = 0.38$ nm und $c = 0.41$ nm gewählt wurden. Abb. 4.4 (a) zeigt perfekte zehnzählige Symmetrie. Die Beugungsbilder der zwei verschiedenen zweizähligen Achsen weisen eine periodische Abfolge der Reflexe parallel zur $[00001]$ -Richtung und eine quasiperiodische senkrecht dazu auf. Alle Beugungsbilder zeigen scharfe Reflexe. Die $[00001]$ - und $[001\bar{1}0]$ -Zonenachsen (Abb. 4.4 (a) und (b)) entsprechen denen in $Al_{62}Co_{15}Cu_{20}Si_3$ (Abb. 5.1 (a) und (j)). Dagegen zeigt die $[1\bar{2}100]$ -Orientierung (Abb. 4.4 (c)) Reflexreihen mit ungeradem und geradem n , in deutlichem Gegensatz zu den bisher bekannten Aufnahmen dieser Zonenachse, wo die erste, dritte, ... Schicht jeweils systematisch ausgelöscht waren (Abb. 4.4 (d) $\hat{=}$ Abb. 5.1 (g)). Stattdessen wurde dort nur diffuse Streuung beobachtet [58, 124, 275]. In $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ sind diese Reflexreihen jedoch deutlich sichtbar, obwohl sie in der Intensität schwächer sind als die Reihen mit geradem n .

Die Beugungsbilder zeigen kein periodisches Netz von schwachen Reflexreihen; ein Approximant ähnlich dem von Daulton et al. in as-cast Material beobachteten [58, 64] liegt also nicht vor, obwohl die dort für die Approximanten angegebenen Zusammensetzungen mit den hier verwendeten übereinstimmen. In den Hell- und Dunkelfeldaufnahmen konnten auch keine Verzwillingungseffekte beobachtet werden. Die benachbarte monokline Phase $Al_{13}Co_4$ hat eine ausgeprägte Neigung zur Verzwillingung [146] und würde sich daher für einen derartigen Mechanismus anbieten. Tatsächlich wurde bereits beobachtet, daß das isotype $Al_{13}Fe_4$ zehnfach verzwillingt [331]. Die Röntgenbeugungsdiagramme entsprachen jedoch denen der bekannten dekalagonalen Phase und waren deutlich von denen von $Al_{13}Co_4$ unterscheidbar.

Zwischen den Reflexreihen wird noch diffuse Streuung mit einer 0.82 nm entsprechenden Periodizität beobachtet (Abb. 4.4 (b) und (c)). Die Intensität ist in diesen Schichten jedoch nicht homogen verteilt, sondern weist eine innere Modulation auf. Ein Vergleich von Abb. 4.4 (c) und (d) zeigt, daß diese Modulationen in $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ stärker ausgeprägt sind als in $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$.



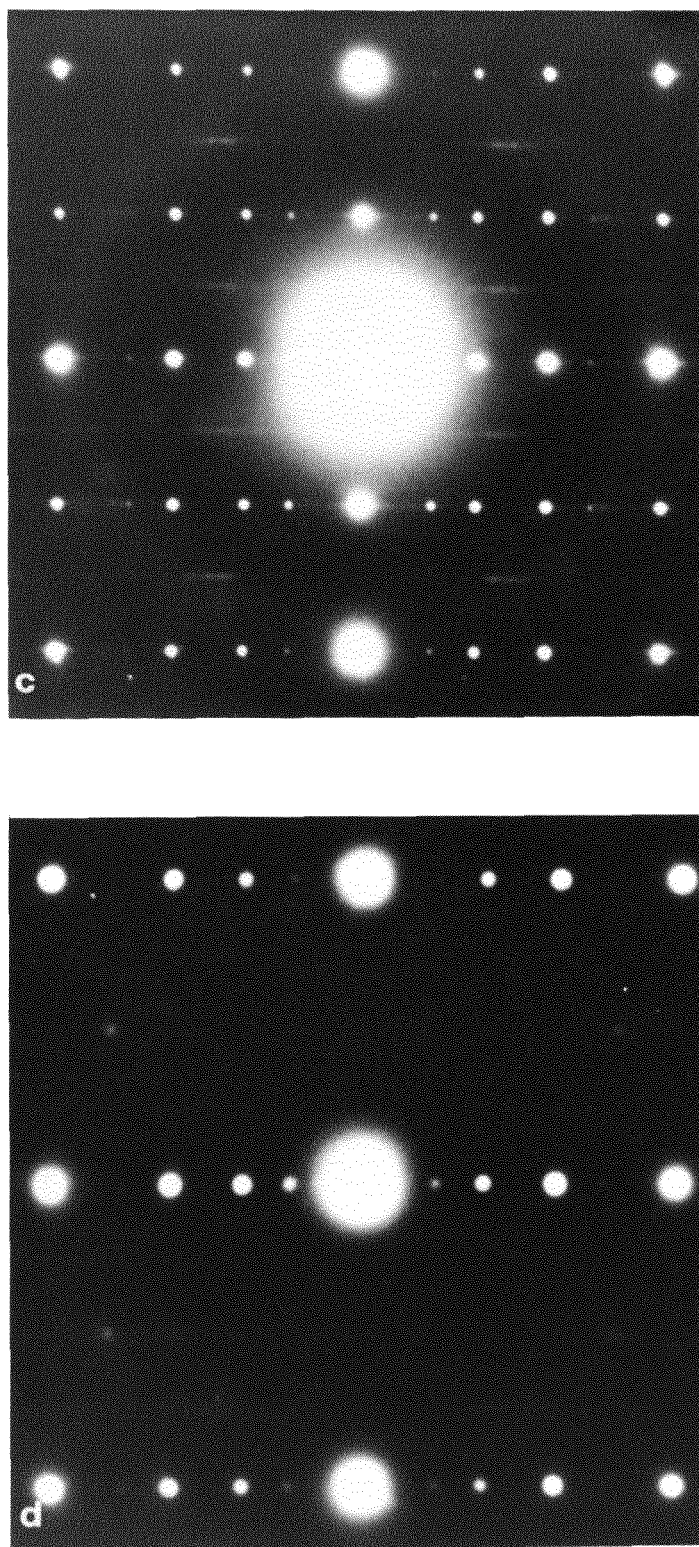


Abbildung 4.4: Elektronenbeugungsbilder der dekagonalen $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ Phase entlang der (a) $[00001]$, (b) $[001\bar{1}0]$ und (c) $[1\bar{2}100]$ Zonenachse. (d) zeigt die $[1\bar{2}100]$ Zonenachse in as-cast $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$ zum Vergleich (s. Abb. 5.1).

Längeres Tempern für 43 Stunden ergab eine Erhöhung der Intensität der diffusen Schichten, aber keinen weiteren Veränderungen.

Alterungsexperimente an den 24 Stunden bei 1000°C getemperten $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ -Proben durch anschließende Wärmebehandlung bei 700°C und 600°C (in beiden Fällen für 2 Stunden) lassen die Reflexreihen mit ungeradem n in $[1\bar{2}100]$ -Orientierung nicht verschwinden. Anlassen bei 700°C für 17 Stunden verringert die Intensität dieser Reflexe jedoch soweit, daß sie im Untergrund der diffusen Schicht kaum mehr auszumachen sind (Abb. 4.5).

Extrapoliert man den Stabilitätsbereich der dekalagonalen Phase im Phasendiagramm Abb. 4.2 zu Temperaturen höher als 1000°C, erhält man einen Quasikristall mit noch geringerem Kupferanteil. Aus DSC-Messungen (differential scanning calorimetry) ergibt sich, daß die peritektische Reaktion bei etwa 1065°C einsetzt. Da sich der Bereich jedoch dort auf einen Punkt zusammenzieht, ist die Herstellung einphasiger Proben in der Praxis nicht mehr möglich. Zur Bestimmung der ungefähren Zusammensetzung der dekalagonalen Phase wurde eine $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ -Probe bei 1065°C für 20 Stunden getempert. Die Probe enthielt einen erhöhten Anteil an Fremdphasen, die sich aus der bei dieser Temperatur koexistierenden Schmelze bildeten. Röntgendiffraktogramme wiesen die dekalagonale Phase jedoch wieder als dominant aus; die Zusammensetzung wurde mit EDX zu $Al_{69.5}Co_{22.5}Cu_8$ bestimmt. Da jedoch nicht auszuschliessen ist, daß ein Teil der quasikristallinen Phase erst beim Abkühlen aus der Schmelze entstand, wurde stattdessen eine $Al_{65}Co_{25}Cu_{10}$ -Probe verwendet, die bei 1065°C vollständig erstarrt ist. Die Zusammensetzung der dekalagonalen Phase war wie oben; ausserdem trat eine kubische Phase der Zusammensetzung $Al_{56}Co_{29}Cu_{15}$ auf. Eine kleine Menge monokliner Phase wurde in den Korngrenzen identifiziert.

Die Elektronenbeugungsbilder der dominanten Phase sind in Abb. 4.6 gezeigt. Das 'zehnzählige' Beugungsbild (Abb. 4.6 (a)) zeigt sehr deutliche Unterschiede zu dem der bekannten dekalagonalen Phase (Abb. 5.1 (a)) oder dem in $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ (Abb. 4.4 (a)). Dagegen sind die Unterschiede zwischen den in Abb. 4.6 (b) vs. Abb. 5.1 (j) oder Abb. 4.4 (b) gezeigten zweizähligen Orientierungen gering. Dagegen wies die zweite zweizählige Orientierung (Abb. 4.6 (c)), zusätzlich zum gleichen Grundmuster wie in $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ (Abb. 4.4), weitere schwache, aber scharfe Reflexe in Reihen senkrecht zur zehnzähligen Achse auf, deren Abstand einer Entfernung von 0.8 nm entspricht (im folgenden als '0.5n-Reihen' bezeichnet).

Interessanterweise zeigt as-cast $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ Beugungsbilder aller 'Varianten' der dekalagonalen Phase, je nachdem, welches Korn betrachtet wird. Dies ist ein Resultat der für schnell abgekühlte Proben typischen Unterschiede von Zusammensetzungen und thermischer Vergangenheit der einzelnen Regionen im Schmelzling. Die starke Inhomogenität ist aus dem Rasterelektronenmikroskop-Bild von Abb. 4.7 deutlich zu erkennen.

4.2.3 Diskussion

Die in diesem Abschnitt behandelten quasikristallinen Proben sind bei Raumtemperatur stark unterkühlt oder in einem nicht vollständig relaxierten Zwischenzustand [94]. Die bei niedrigen Temperaturen beobachteten Strukturen sind das Resultat des Erstarrungsverhaltens des Schmelzlings, des Temperprozesses und des Abkühlvorgangs nach dessen Ende. Für eine korrekte Interpretation der Ergebnisse müssen die Einfüsse dieser drei Faktoren

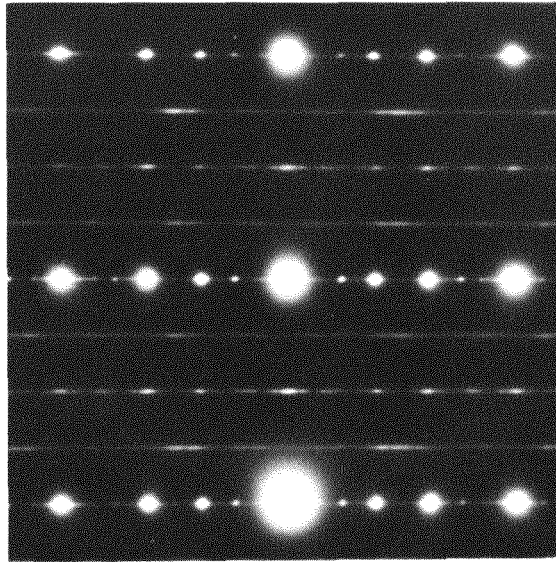
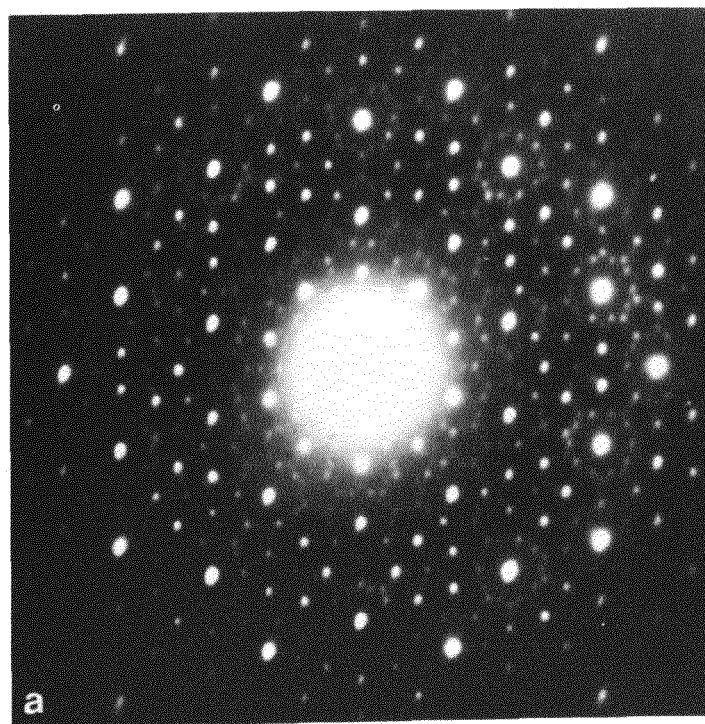


Abbildung 4.5: $[1\bar{2}100]$ -Orientierung der dekalagonalen Phase in $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$, 24 Stunden bei 1000°C und dann 17 Stunden bei 700°C wärmebehandelt.



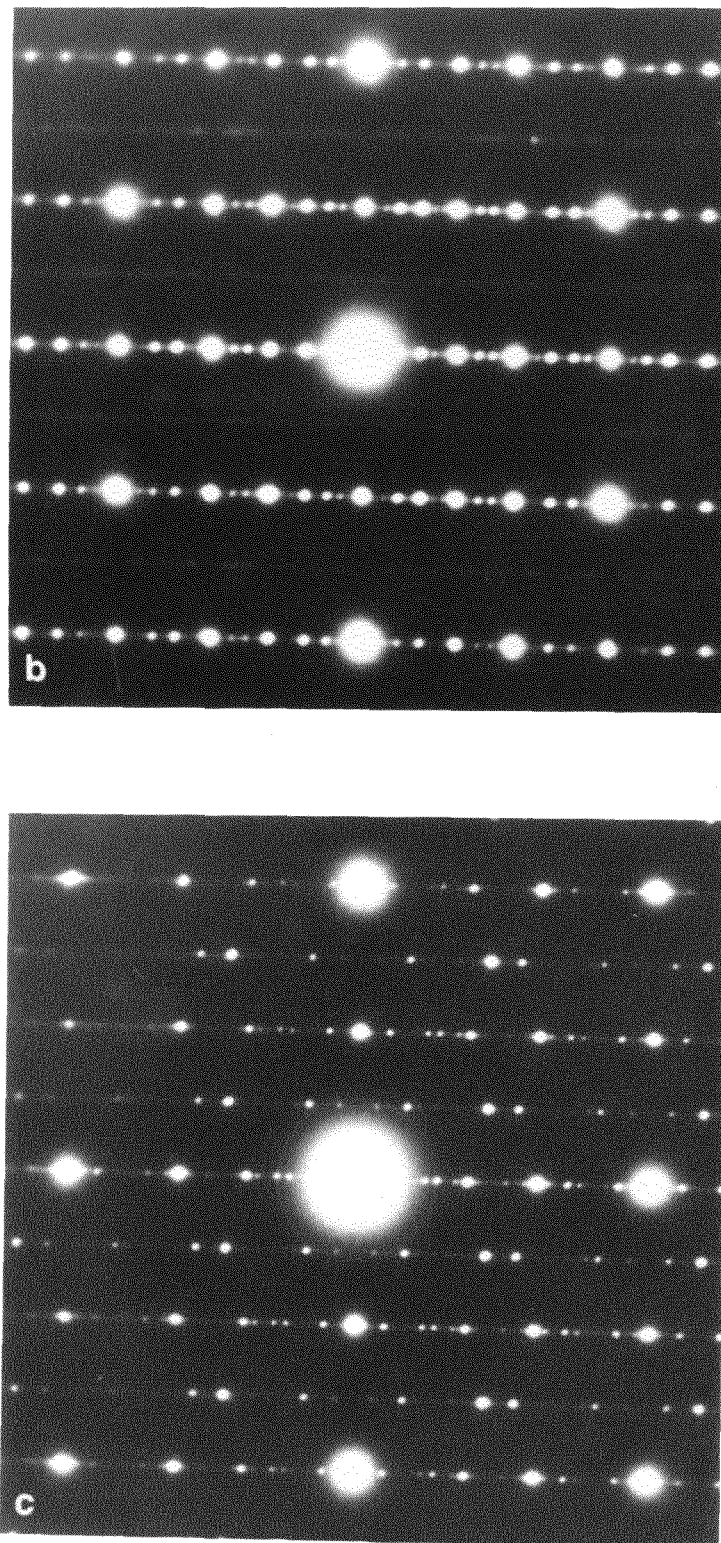


Abbildung 4.6: Elektronenbeugungsbilder der dekalagonalen $Al_{69.5}Co_{22.5}Cu_8$ -Phase entlang der den (a) $[00001]$ -, (b) $[001\bar{1}0]$ - und (c) $[1\bar{2}100]$ -Zonenachsen der dekalagonalen Phase entsprechenden Orientierungen.

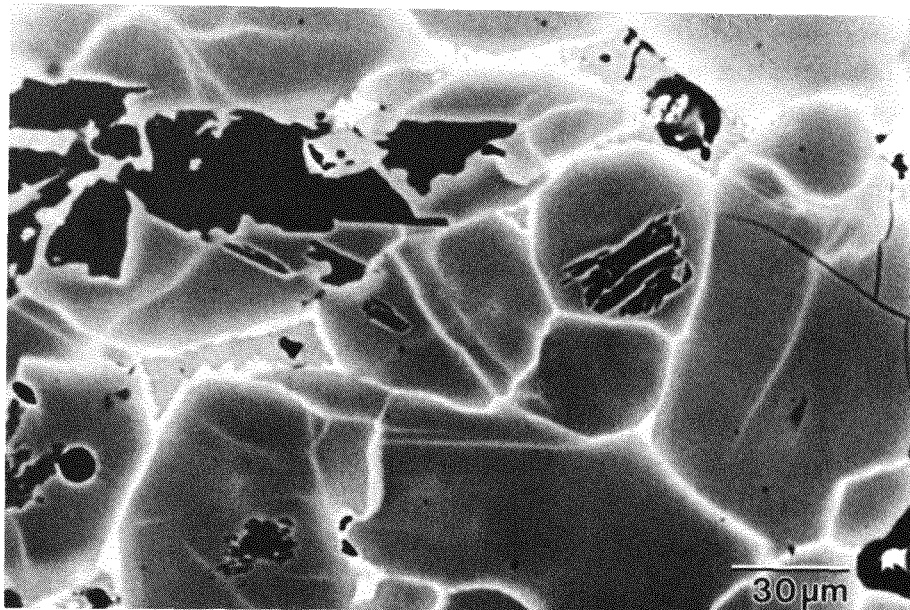


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von as-cast $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ mit rückgestreuten Elektronen im kompositionellen Kontrast. Dunkel: monokline Phase; grau: dekadagonale Phase; hell: dekadagonale Phase mit höherem Cu- und geringerem Al- Gehalt aufgrund der späteren Erstarrung (aussen um die grauen Körner) bzw. aufgrund von Unterkühlungseffekten (an der Grenzschicht zwischen grauer und dunkler Phase).

voneinander getrennt werden.

Zunächst seien die Beugungsbilder von $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ (Abb. 4.4) erörtert. Wie erwähnt, gibt es hier keine systematische Auslöschung für Reflexe mit ungeradem n ; folglich auch keine Schraubenachse mehr [149]. Sowohl das Strukturmodell von Steurer [275] als auch das von Burkov [31] weisen jedoch eine solche Schraubenachse auf. Beide Modelle basieren auf Daten, die an durch langsame Abkühlung einer $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$ -Legierung entstandenen Dekaprismen gewonnen wurden. Diese Dekaprismen haben eine Zusammensetzung von etwa $Al_{65}Co_{18}Cu_{17}$ [98].

Die Unterschiede der Beugungsbilder als Funktion der Zusammensetzung können als Resultat einer **Übergitterordnung**, wie aus kristallinen Materialien bekannt [14, 53, 247], interpretiert werden. Dabei bildet sich in einer Legierung ein Übergang aus zwischen einem Kristallgitter, bei dem die einzelnen Atome statistisch auf die Gitterplätze verteilt sind, und einem, in dem Atome einer bestimmten Sorte nur ganz bestimmte Positionen annehmen. Durch die Ausbildung nichtäquivalenter Ebenen (z.B. die Transformation zweier statistisch gleich besetzter Ebenen zu einer Ebene aus Atomen der Sorte A und einer der Sorte B) kommt es zum Auftreten von Übergitterreflexen anstelle der durch die Unordnung erzeugten diffusen Streuung. Die Intensität der Überstrukturreflexe kann dabei als Maß für den Grad an chemischer Ordnung genommen werden.

Das Paradebeispiel für Überstrukturphänomene ist das Cu-Au System [200], aber auch

bei Aluminiumlegierungen ist die Übergitterordnung ein bekannter und häufig auftretender Mechanismus [247]. Insbesondere tritt in Al-Co-Cu eine Reihe leerstellengeordneter CsCl-Phasen (τ_n -Phasen) auf [95]. In diesen auch aus anderen Legierungen bekannten τ_n -Phasen entsteht eine Superzelle aus n kubischen Einheitszellen, indem sich in [111]-Richtung eine Leerstellenordnung mit der Periode n ausbildet [40, 192, 288]. Da experimentell n immer eine Fibonacci-Zahl ist, wurde ein Zusammenhang mit den Quasikristallen vorgeschlagen [40]. Übergitterordnungsphänomene wurden in ikosaedrischen Quasikristallen bereits propagiert, um den beobachteten Übergang von P - zu F -Gittern zu erklären [213, 214].

Gegen eine Überstrukturordnung in meinem Fall spricht, daß sich diese üblicherweise bei niedrigen Temperaturen ausbildet [14], nicht wie in unserem Fall bei hohen. Dies ist jedoch nicht zwingend [173].

In der dekalagonalen Al-Co-Ni-Phase wurde ebenfalls eine nicht ausgelöschte ($hk\ell m1$)-Reihe beobachtet [312]. In diesem Fall entsprechen die relativen Intensitätsunterschiede zwischen den Reflexen mit geradem n nicht den entsprechenden in der Reihe mit ungeradem n . Dies ist ein signifikanter Unterschied zu den in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnissen.

Die dekalagonale $Al_{69}Co_{23}Cu_8$ Phase wies Beugungsbilder auf, die noch weit mehr Reflexe enthielten. Ein weiterer Ordnungsprozess kann nicht ausgeschlossen werden. Andererseits lassen sich die neuen Reflexe nicht mehr dekalagonal indizieren; diese Erklärung würde demnach ein hypothetisches und völlig unbekanntes Übergitter erfordern. Allerdings ist auch fraglich, ob die beobachtete Struktur überhaupt das Resultat der Wärmebehandlung oder der speziellen Zusammensetzung ist – immerhin wurden derartige Beugungsbilder auch in as-cast $Al_{68}Co_{11}Cu_{21}$ gefunden. Im Gegenteil verschwinden diese Reflexe ja beim Tempern dieser Probe, was auf einen metastabilen Charakter der dafür verantwortlichen Struktur hindeutet.

Die Erklärung, die neu auftretenden Reflexe dem Abkühlprozess nach dem Tempern zuzuschreiben, erscheint daher plausibler. Da mit abnehmendem Cu-Gehalt die Solvustemperatur der dekalagonalen Phase zunimmt, tritt auch die Übersättigung bei immer höheren Temperaturen ein. Daher ist zu erwarten, daß die für die Unterdrückung der Relaxation in einen metastabilen Übergangszustand (der für die Beugungsbilder in Abb. 4.6 verantwortlich wäre) erforderliche Abkühlrate für 11% Cu niedriger ist als für 8% Cu. Dies spricht ebenfalls für die Annahme, daß zwar Abb. 4.4, nicht aber Abb. 4.6 Beugungsbilder der bei der Anlasstemperatur existierenden Struktur zeigt.

4.3 Die Herstellung der dekalagonalen Phase

Wie schon angesprochen, stellt die Züchtung grosser und gleichzeitig perfekter Quasikristalle bis heute eine Herausforderung dar.

Grosse dekalprismatische Proben konnten durch die Methode des **langsamen Abkühlens aus der Schmelze** gewonnen werden [111]. Die in dieser Arbeit verwendeten dekalagonalen Quasikristalle wurden folgendermaßen hergestellt [303]: Erst wurde etwa 13 g Material der Zusammensetzung $Al_{62}Co_{15}Cu_{20}Si_3$ in der Schwebeschmelze legiert. Dieser sehr homogene Schmelzling wurde dann in einen Aluminiumoxid-Tiegel mit Innendurchmesser 2.5 cm gegeben, unter Argon-Atmosphäre in einem horizontalen Rohrofen

bis 1100°C erhitzt und dadurch aufgeschmolzen. Mit einem Temperaturregler wurde die Ofentemperatur linear mit einer Kühlrate von 10°C/Std. auf 900°C abgesenkt. Nach Ende dieses Programms wurde der Tiegel mit einem Greifer aus dem Rohrofen herausgezogen und konnte knapp neben diesem stehend weiter (aber schneller als der Ofen selbst) abkühlen. Bis Zimmertemperatur erreicht war, blieb das Material jedoch unter Argonatmosphäre.

Durch das langsame Abkühlen einer relativ großen Probe schließen die bereits erstarrten oberflächennahen Bereiche schmelzflüssige Phase in ihrem Innern ein. Beim weiteren Abkühlen schrumpft dieses Material und bildet dabei Poren; gleichzeitig kann die dekadonale Phase aus der Schmelze wachsen [248].

Als Ergebnis des Prozesses erhält man einen "brotlaib"förmigen Schmelzling. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Querschnitts zeigt seine große Porosität (Abb. 4.8). Diese Poren werden von Nadeln durchquert (Abb. 4.9), die sich durch Zerschneiden des Schmelzlings isolieren lassen (Abb. 4.10). Diese Nadeln haben dekaprismatrische Morphologie, die makroskopischer Ausdruck für die mikroskopische Struktur des Materials ist (Korrespondenzprinzip [149])¹. Die so gewonnenen Dekaprismen² haben Längen bis zu mehreren Millimetern und, wie insbesondere Abb. 4.10 zeigt, Durchmesser von bis zu einem Millimeter. Aus ihrer nadelförmigen Morphologie läßt sich ableiten, daß die Wachstumsgeschwindigkeit entlang der zehnzähligen Achse des Dekaprismas erheblich größer ist als senkrecht dazu.

Das Herauspräparieren durch elektrolytisches Ätzen mit einer 2%igen Kaliumjodid-Lösung in Methanol [54], das bei Al-Mn sehr erfolgreich war [204, 277], gelang nicht; bei dem Prozess wurden auch die Dekaprismen sehr stark angegriffen. Vermutlich sind die Unterschiede in den Elektronegativitäten zwischen der dekadonalen Phase und den koexistierenden ternären kristallinen Phasen in Al-Co-Cu(-Si) viel geringer als die zwischen dekadonalem Al-Mn und der Al-Matrix.

Zur strukturellen Untersuchung wurden Dekaprismen zusammen mit Kupferlitze und Klebstoff in einen Messingzylinder mit Aussendurchmesser 3 mm eingebettet und davon Querschnitte mittels Ionendünner (s. Abschn. 3.1) präpariert. Der Klebstoff wird jedoch wesentlich schneller gedünnt als der (sehr harte) Quasikristall. Daher kann es sehr leicht vorkommen, daß die Einbettmasse bereits völlig löchrig ist, obwohl das Dekaprisma noch keine für den Elektronenstrahl transparenten Stellen aufweist. Der Effekt wird durch die Beigabe von Kupferlitze verlangsamt. Trotzdem ist die Qualität der präparierten Proben relativ schlecht. Deshalb ist das in Abb. 4.11 gezeigte zehnzählige Beugungsbild des Dekaprismas weniger detailreich als das in Abb. 5.1 (a). Die dekadonale Struktur der Dekaprismen wurde jedoch auch mit Elektronenchanneling-Muster im Rasterelektronenmikroskop (s. Abschn. 5.2) und Ionen-Gitterführung (s. Abschn. 5.3) nachgewiesen.

Es muß betont werden, daß die so hergestellten Quasikristalle keine homogene Zusammensetzung aufweisen [98, 101]. Da die zentralen Bereiche des Dekaprismas früher erstarr-

¹Für Änderungen der Morphologie sind allerdings auch makroskopische Umordnungen erforderlich, die entsprechend langsamer ablaufen als die mikrostrukturelle Umwandlung. Es kann daher vorkommen, daß die äußere Form noch der Symmetrie einer Phase entspricht, die zu einem früheren Zeitpunkt zwar existiert, sich aber dann umgewandelt hat. Daher kann die Morphologie zwar als Indiz, nicht aber als Beweis für die kristallographische Symmetrie dienen.

²Der kristallographisch korrekte Ausdruck wäre streng genommen 'dekagonales Prisma', in der einschlägigen Literatur wird jedoch der Ausdruck 'Dekaprisma' verwendet.

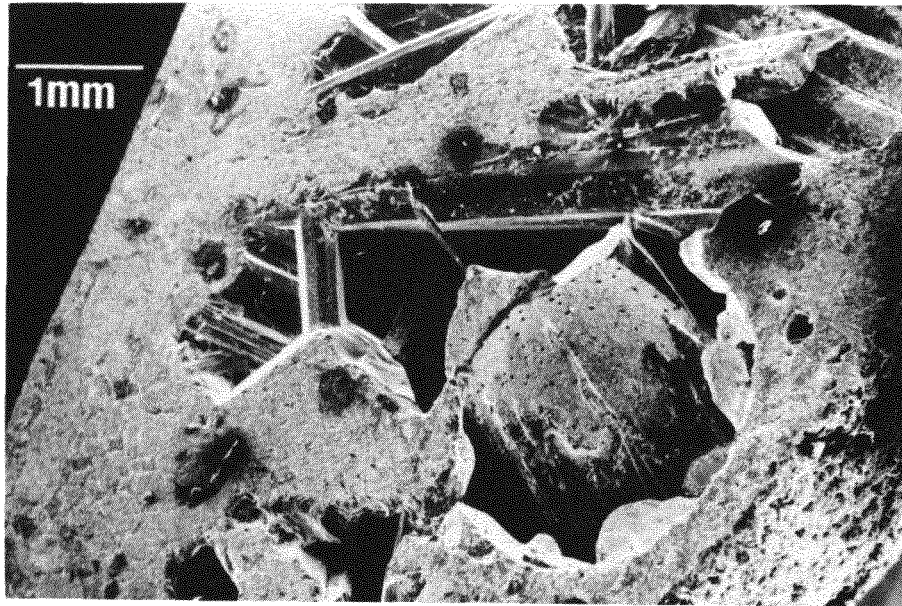


Abbildung 4.8: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Querschnitts durch den langsam abgekühlten Al₆₂Co₁₅Cu₂₀Si₃-Schmelzling in Schrägsicht. Man erkennt die vielen Poren mit den sie durchquerenden Dekaprismen.

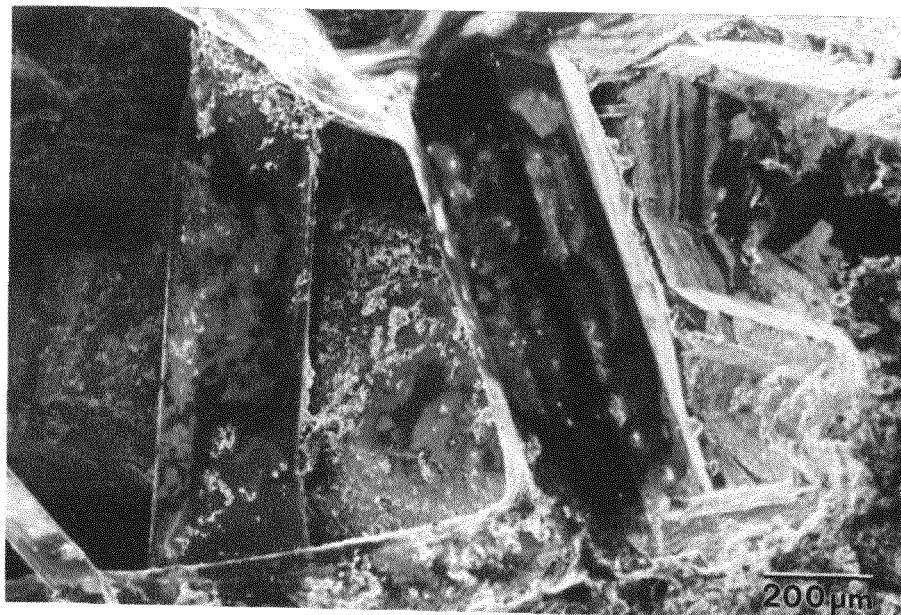


Abbildung 4.9: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Dekaprismen im langsam abgekühlten Al₆₂Co₁₅Cu₂₀Si₃-Schmelzling. Die betrachtete Stelle ist in Abb. 4.8 links von der Bildmitte zu sehen.

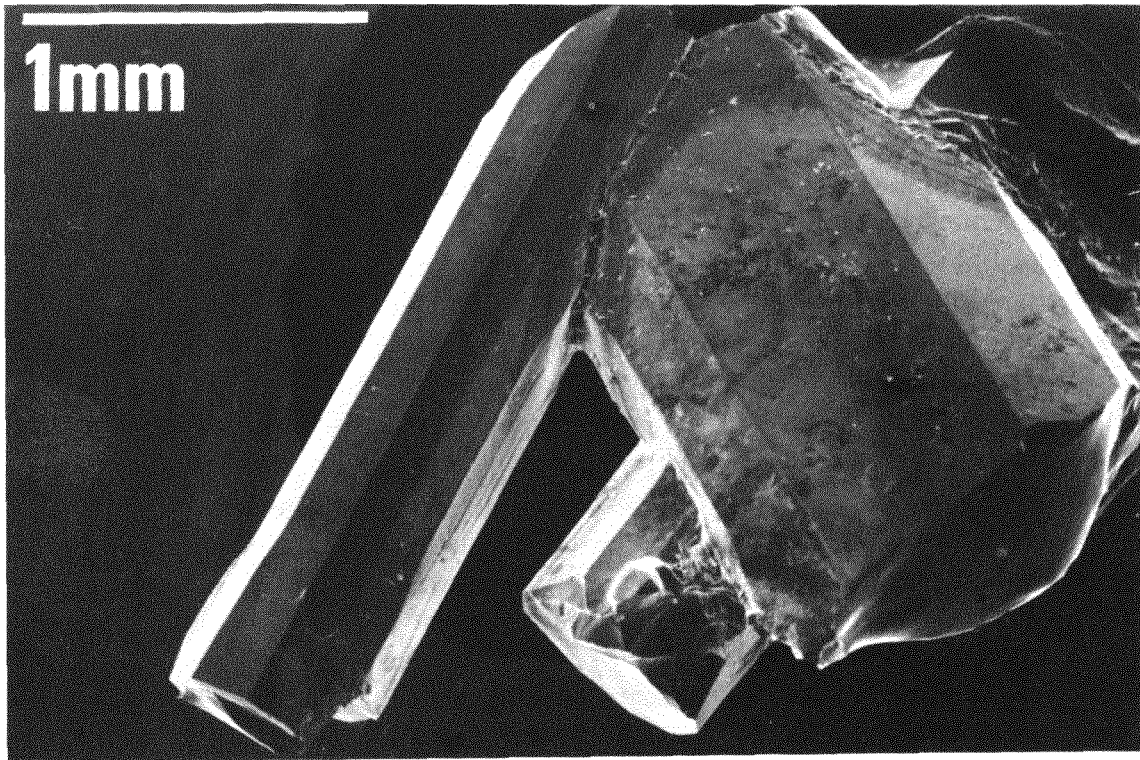


Abbildung 4.10: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme zweier miteinander verwachsener Dekaprismen.

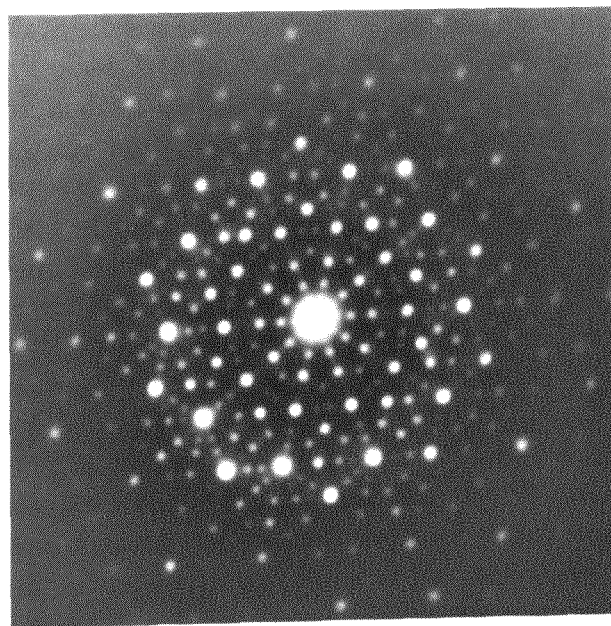


Abbildung 4.11: Elektronenbeugungsbild der zehnzähligen Achse, gewonnen durch Querschnittpräparation einer dekaprismatischen Nadel in $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$.

ren als die Randschichten und sich in der Zwischenzeit die Zusammensetzung der Schmelze aufgrund der Kristallisationsprozesse verändert hat, bestehen Konzentrationsunterschiede zwischen Zentrum und Rand, die durch Diffusionsprozesse nicht mehr ausgeglichen wurden. Konsistent mit der Form des Phasendiagramms und den ablaufenden Erstarrungsprozessen verschiebt sich mit zunehmendem Abstand vom Zentrum die gemessene Zusammensetzung zu höheren Cu- und niedrigeren Co-Anteilen [98]. Ein derartiger Aufbau des Kristalls wird Zonarbau genannt [149].

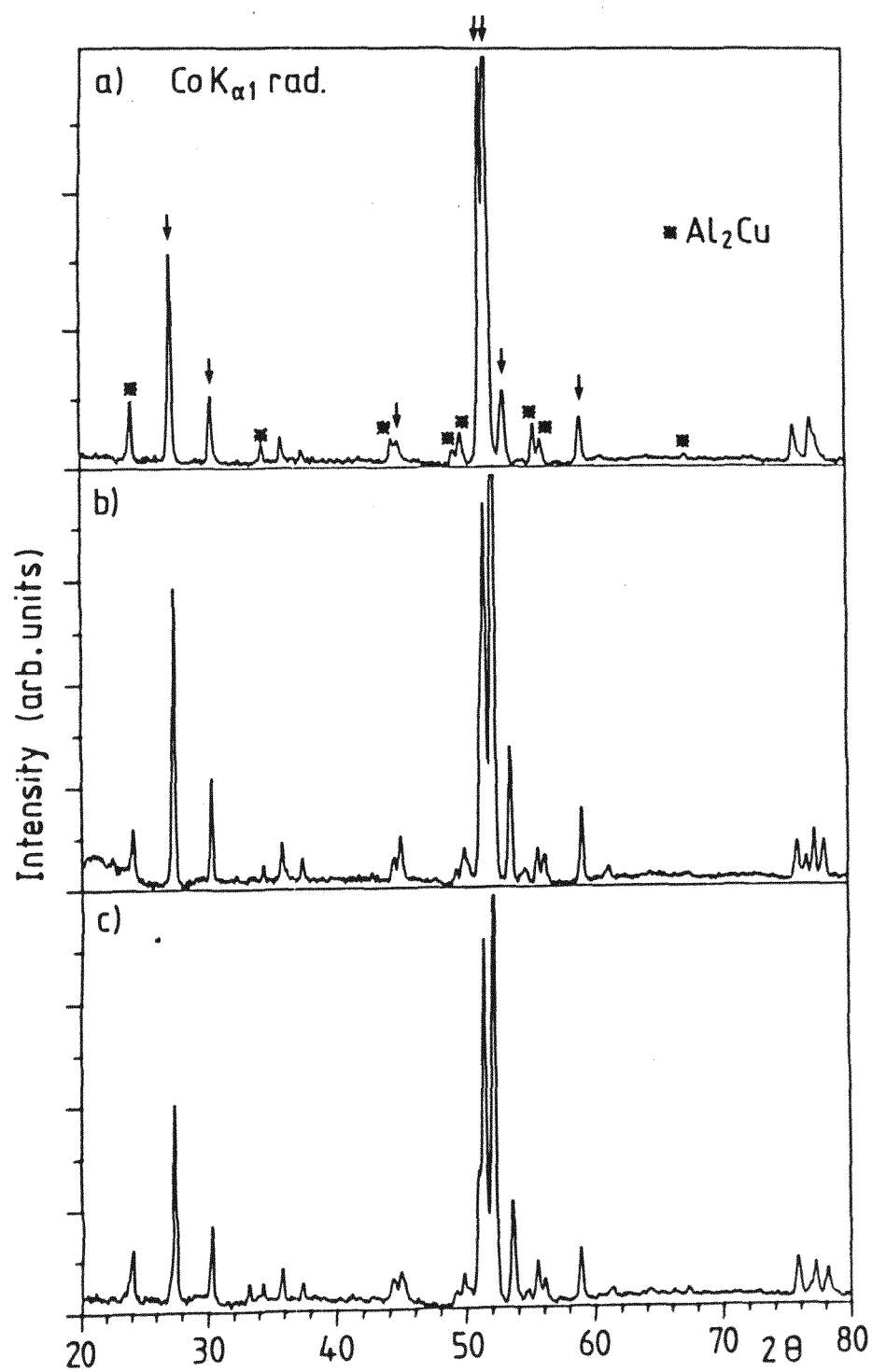
Um Größe und Qualität der Quasikristalle zu verbessern, wurden Züchtungsversuche mit dem Bridgman- oder Czochralski-Verfahren unternommen. Die Ergebnisse waren in beiden Fällen unbefriedigend. Problematisch ist die hohe Keimbildungsrate, verbunden mit der starken Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten (längs und senkrecht zur zehnzähligen Achse), die sich bereits aus der äußeren Morphologie ablesen läßt [149]. Es bilden sich nach Einsetzen der Kristallisation gleich mehrere Keime, die sich dann aber aufgrund der hohen Wachstumsrate in dieser Richtung bevorzugt entlang der dekadagonalen Achse vergrößern, statt miteinander zu verwachsen. Zwischen den Nadeln hält sich jedoch noch Schmelze anderer Zusammensetzung, die dann beim Erstarren kristalline Phasen bildet [23]. Auch Versuche, durch Einstellen eines Gleichgewichts zwischen dekadagonaler und flüssiger Phase und langes Tempern ('Flüssigphasensintern') grosse Quasikristalle zu wachsen, ergaben aus den gleichen Gründen nicht den erwünschten Erfolg [81].

4.4 Der Einfluß von Silizium auf das Erstarrungsverhalten von Al-Co-Cu(-Si)

Zu den aktuellen, in Abschn. 2.4.2 bereits besprochenen Problemen gehört die Frage, inwieweit die Zugabe von Silizium zur Legierung einen Einfluß auf die Stabilität der quasikristallinen Phase hat. Basierend auf den Untersuchungen zum Al-Co-Cu Phasendiagramm wurden daher auch vergleichende Untersuchungen an Si-haltigen Proben durchgeführt [101].

Bei dieser Untersuchung wurde das Erstarrungsverhalten von Legierungen der Zusammensetzungen $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$ (s. Abschn. 4.1), $Al_{62}Co_{15}Cu_{20}Si_3$ und $Al_{61}Co_{14.5}Cu_{19.5}Si_5$ miteinander verglichen. Sowohl metallographische Untersuchungen wie auch Röntgenbeugungsanalysen ergaben für alle drei Zusammensetzungen sehr ähnliche Ergebnisse, sowohl für schnell abgekühlte as-cast Proben als auch für langsam ($10^\circ\text{C}/\text{Std.}$, s. Abschn. 4.3) abgekühlte Legierungen. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 4.12 zu sehen. Alle Proben sind mehrphasig, wobei die dekadagonale Phase jedoch deutlich dominiert. EDX-Analysen zeigen, daß das Silizium in die dekadagonale Phase eingebaut wird. Der Si-Gehalt steigt von etwa 2.8 at.% bei der $Al_{62}Co_{15}Cu_{20}Si_3$ -Legierung auf etwa 3.5 at.% bei $Al_{61}Co_{14.5}Cu_{19.5}Si_5$. Überschüssiges Si wird zum Teil in die kristallinen Phasen eingebaut; in beiden Proben werden aber auch Silizium-Ausscheidungen beobachtet, deren Menge mit zunehmender Si-Einwaage zunimmt. Das Vorliegen von freiem Silizium bedeutet, daß dessen Löslichkeit in den hier existierenden Phasen auf maximal wenige Prozent beschränkt ist.

Die as-cast Schmelzlinge weisen eine große Anzahl kleiner Poren auf, deren Ausdehnungen jedoch wesentlich geringer waren als bei den langsam abgekühlten Proben (s. Abschn. 4.3).



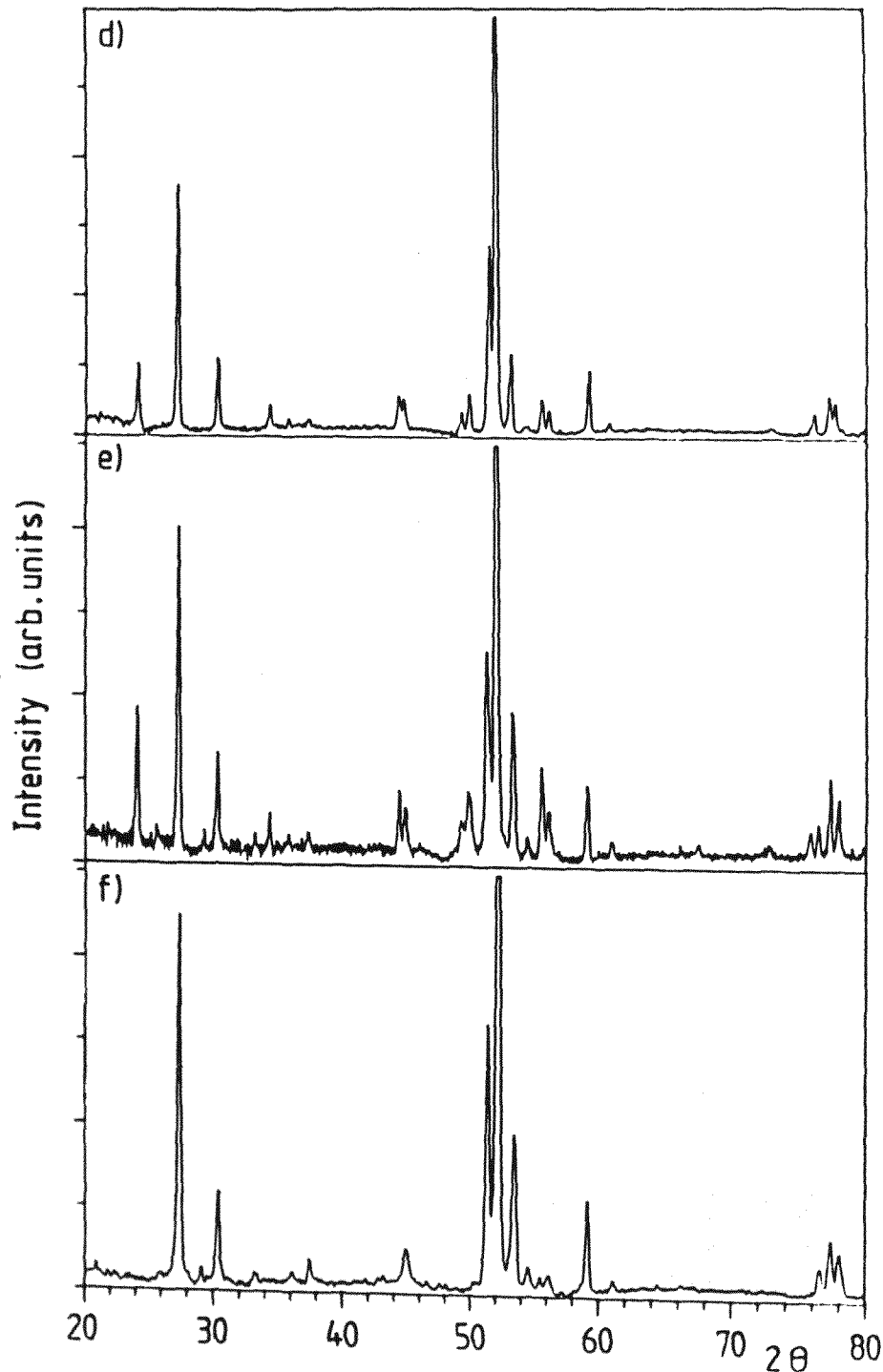


Abbildung 4.12: Röntgendiffraktogramme von Pulverproben aus: (a) as-cast $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$, (b) as-cast $Al_{62}Co_{15}Cu_{20}Si_3$ und (c) as-cast $Al_{61}Co_{14.5}Cu_{19.5}Si_5$, (d) langsam abgekühltem $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$, (e) langsam abgekühltem $Al_{62}Co_{15}Cu_{20}Si_3$ und (f) langsam abgekühltem $Al_{61}Co_{14.5}Cu_{19.5}Si_5$. Die in (a) mit Pfeilen markierten Reflexe gehören zur dekalagonalen Phase.

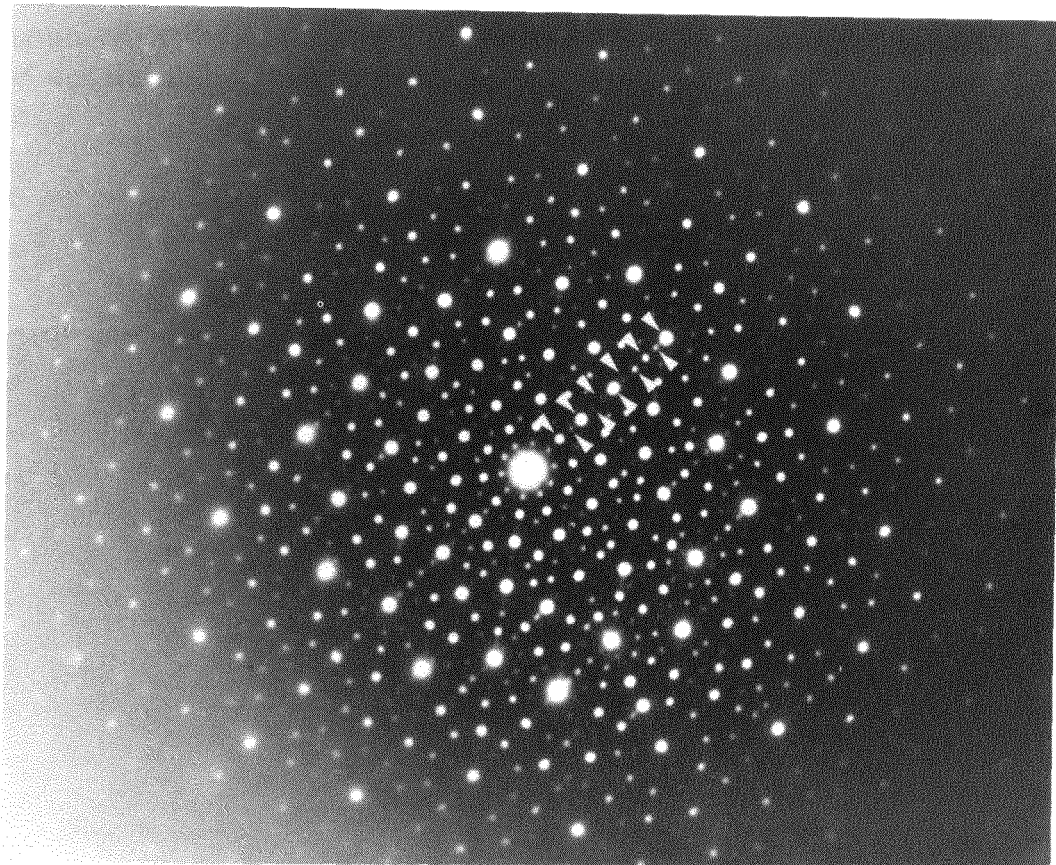


Abbildung 4.13: Beugungsbild der der $[00001]$ -Achse der dekagonalen Phase entsprechenden Orientierung eines 'eindimensionalen Quasikristalls' in as-cast $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$. Die Abfolge der Reflexe erweist sich in einer Richtung als periodisch; dies läßt sich mit Hilfe der eingezeichneten Pfeile verifizieren.

Die Struktur der dekagonalen Phase wurde mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (s. Abschn. 5.1). Die zehnzählige Symmetrie konnte dabei meist bestätigt werden. In sehr seltenen Fällen erwies sich ein vermeintlich zehnzähliges Beugungsbild bei genauer Analyse als das einer als 'eindimensionaler Quasikristall' bezeichneten $[110, 327]$ Phase (Abb. 4.13).

Abb. 4.14 (a) zeigt ein TEM-Hellfeldbild in as-cast $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$. Deutlich zu erkennen ist, daß die verschiedenen Körner der dekagonalen Phase ("D") durch eine Phase getrennt sind, deren Elektronenbeugungsbild in Abb. 4.14 zu sehen ist. Anhand dieses Bildes läßt sich die Phase als eine leerstellengeordnete τ_{13} -Phase identifizieren [40, 288].

Die Reaktionspfade sind in den siliziumhaltigen Legierungen analog denen in siliziumfreien Legierungen. Der Einbau von Si in die verschiedenen Phasen verändert jedoch deren Umwandlungstemperaturen, wie durch DTA-Experimente (differential thermal analysis) nachgewiesen wurde. Insbesondere sinkt die Temperatur, bei der die peritektische Reaktion zur Formung der dekagonalen Phase einsetzt, von 955°C in $\text{Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$ [98] auf 928°C in $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$ und 900°C in $\text{Al}_{61}\text{Co}_{14.5}\text{Cu}_{19.5}\text{Si}_5$. Dies könnte eine Erklärung für die

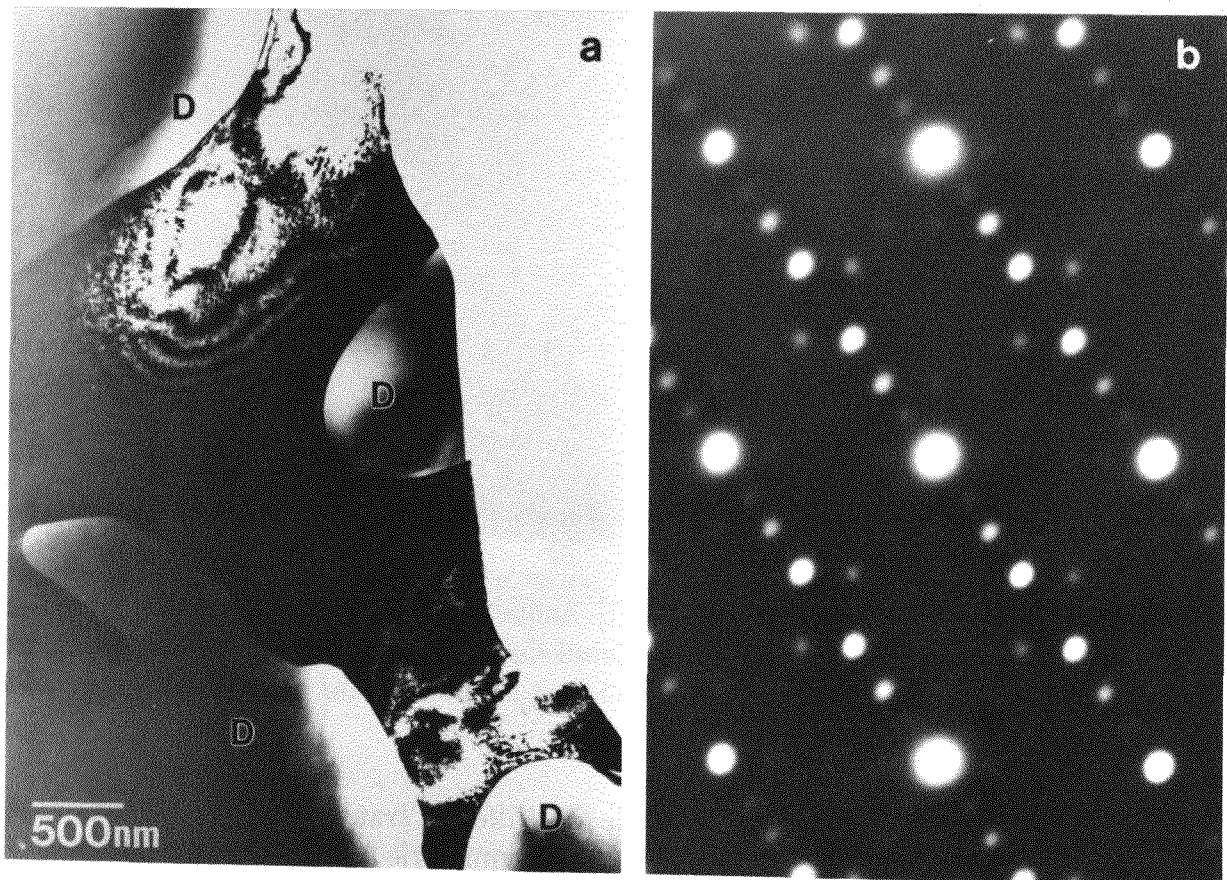


Abbildung 4.14: (a) TEM-Hellfeldbild einer as-cast $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$ -Legierung. Die deka-gonale Phase ist durch eine kristalline τ_{13} -Phase getrennt. (b) zeigt deren typisches Beugungsbild mit den Überstrukturefflexen in $[111]$ -Richtung des zugrundeliegenden raumzentrierten Gitters.

in anderen Arbeiten gefundenen Effekte durch Zulegieren von Silizium sein: Si beeinflußt nicht die strukturelle Stabilität der dekalagonalen Phase, sondern deren temperaturabhängiges Wachstumsverhalten. Je nach dem (immer sehr unzureichend definierten) Temperaturverlauf bei der Herstellung kann sich das positiv oder negativ auf die Quasikristall-Bildung auswirken.

Kapitel 5

Strukturelle Untersuchungen der dekagonalen Phase in $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$

5.1 Beugungsbilder und Zonenachsen der dekagonalen Phase

Obwohl die dekagonale Phase im System Al-Co-Cu(-Si) bereits seit längerem bekannt ist [112], fehlte bislang eine systematische Untersuchung der Elektronenbeugungsbilder. Im Gegensatz dazu sind die Zonenachsen der dekagonalen Phase im System Al-Mn bereits seit längerem gut bekannt [62, 204]. Dort treten beispielsweise pseudo-fünf- und pseudo-dreizählige Achsen auf, bei denen eine enge Verbindung mit den fünf- bzw. dreizähligen Achsen der ikosaedrischen Al-Mn-Quasikristalle besteht. Nun existiert in Al-Co-Cu(-Si) aber keine ikosaedrische Phase. Man hat daher die Frage gestellt, ob damit nicht auch die Pseudo-Achsen wegfallen [162]. Zur Klärung derartiger Fragen wurde eine Transmissionselektronenmikroskop-Untersuchung aller wichtigen Beugungsbilder mit präziser Bestimmung der Winkel zwischen den einzelnen Zonenachsen durchgeführt.

Zur Herstellung der untersuchten Proben wurden ca. 15 g der Einwaage $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$ aus Ausgangsmaterialien mit Reinheiten von mindestens 99.99 % in der Schwebeschmelzanlage mit kaltem Tiegel zusammenlegiert. Das Material kühlte nach dem Abschalten der Heizspulen innerhalb einiger Minuten in einem wassergekühlten Kupfertiegel ab. Aus diesem Schmelzling wurden dann Proben ohne weitere thermische Nachbehandlung durch Schneiden, mechanisches Polieren und Ionendünnen (s. Abschn. 3.1) hergestellt.

Für die Transmissionselektronenmikroskopie wurde ein JEOL 4000FX benutzt. Zur Vermeidung von Strahlenschädigungen, die bei 400 kV auftreten [113, 241, 323], wurde nur eine Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet.

Im Allgemeinen erlaubt die Konstruktion von Transmissionselektronenmikroskopen nicht die Bestimmung der Kippwinkel mit einer Präzision, die ausreichend wäre für eine Diskussion der strukturellen Feinheiten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Doppelkipponiometer nur die Kippung um die Probenhalterachse (im folgenden als $\vec{d}_y$ bezeich-

net) genau einstellbar ist, während bei der Kippung um die Achse senkrecht dazu ($\vec{d}_x$) ein Schlupf auftreten kann. Von Mayer [203] wurde jedoch gezeigt, daß eine ausreichend präzise Bestimmung der Kippwinkel durch Beschränkung auf Kippungen um die $\vec{d}_y$ -Achse möglich ist. Dieses Verfahren wurde auch im vorliegenden Fall angewendet.

Der Winkel Θ zwischen zwei Zonenachsen wurde aus den am Mikroskophalter bei der Drehung von einer Zonenachse zur anderen gemessenen Winkeln $\Delta\phi_x$ und $\Delta\phi_y$ und dem Anfangskippwinkel $\phi_y^{initial}$ nach folgender Formel berechnet:

$$\Theta = 2 \arcsin \sqrt{\sin^2(|\Delta\phi_y|/2) + \sin^2(|\Delta\phi_x|/2) \cos \phi_y^{initial} \cos \phi_y^{final}} \quad (5.1)$$

Diese Formel wird im Anhang A hergeleitet. Der Fehler der Methode wurde von Mayer [203] zu $\pm 0.5^\circ$ abgeschätzt.

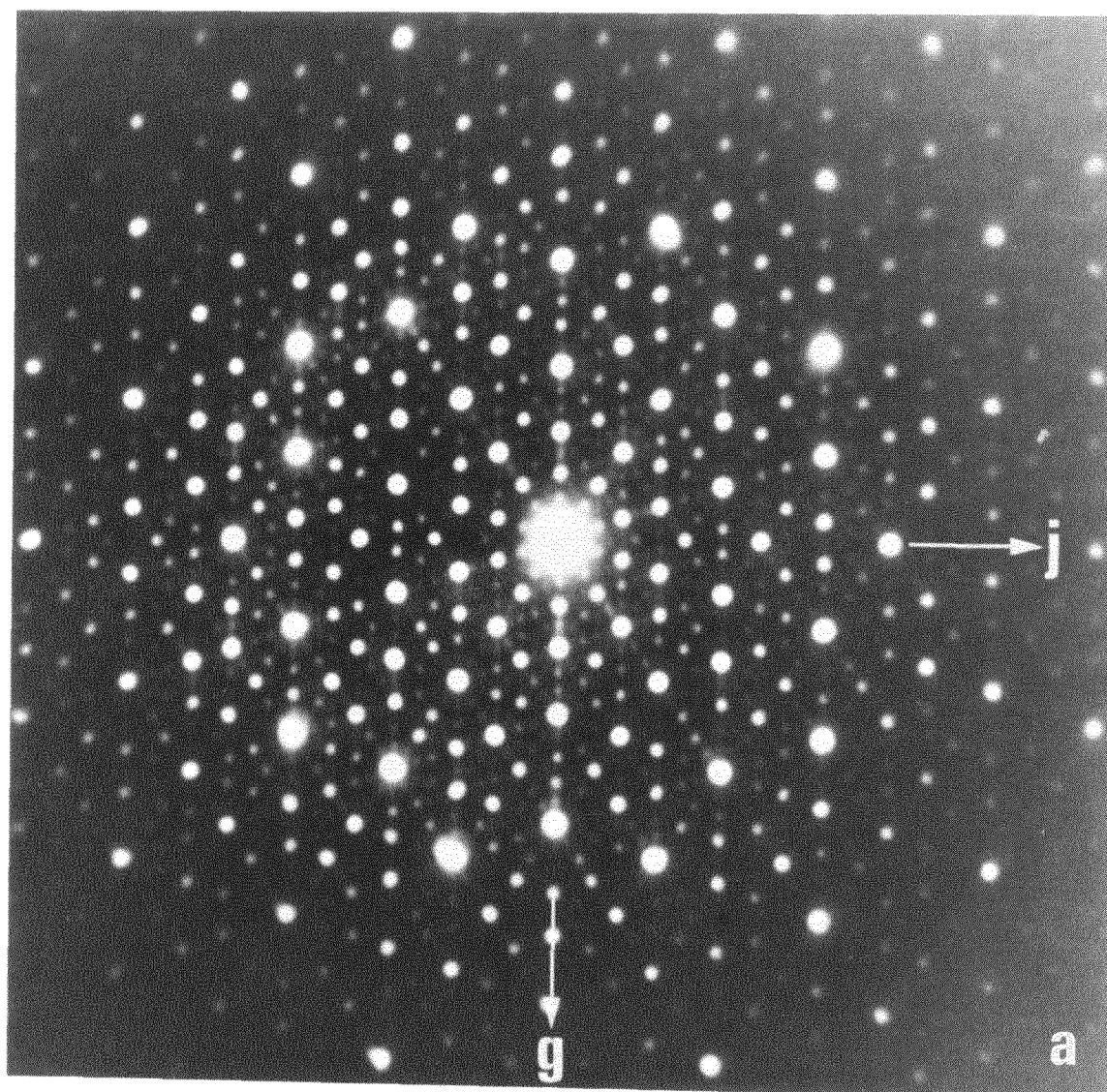
Die für die Kippexperimente ausgewählten Stellen mußten also mehrere Bedingungen erfüllen: Neben der dekadagonalen Struktur war auch eine Orientierung in der Probe erforderlich, bei der es möglich war, von der zehn- in eine der zweizähligen Achsen zu gelangen, und das unter möglichst geringer Benutzung der (ungenauen) $\vec{d}_x$ -Kippachse. Der benötigte Kippbereich war hierbei 90° , der Kippbereich um die $\vec{d}_y$ -Achse betrug beim JEOL 4000FX aber nur $\pm 48^\circ$. Außerdem mußte die Probenstelle natürlich noch gut transparent sein und markante Charakteristika aufweisen, da die Probe beim Kippen immer aus dem Gesichtsfeld auswandert und daher nachgeführt werden muß. Diese Bedingungen konnten an einigen Körnern erfüllt werden.

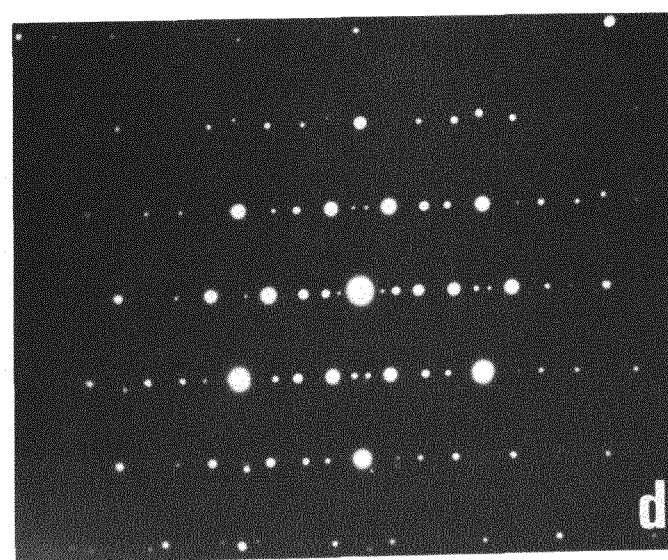
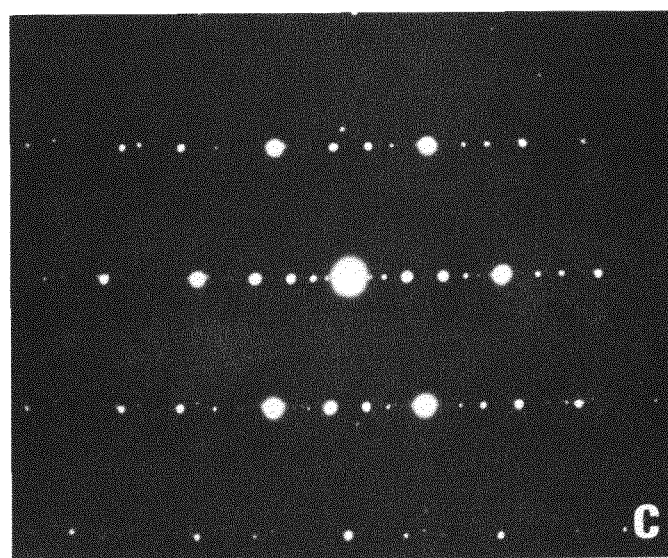
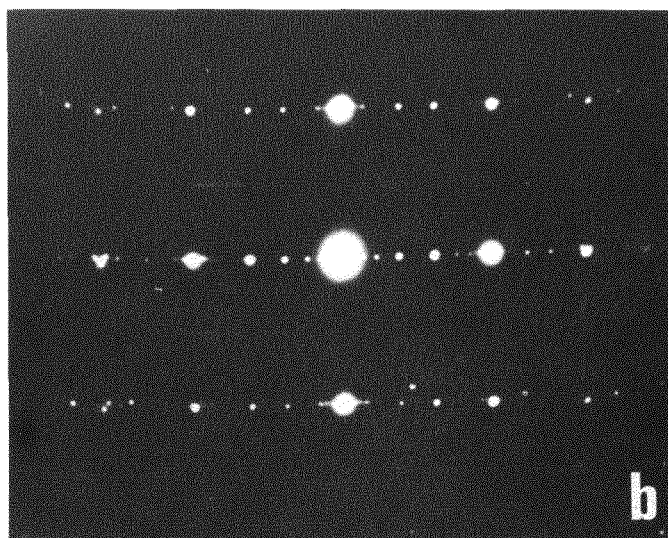
Da bei den Experimenten darauf geachtet wurde, daß sowohl die zehn- als auch die zweizählige Achse am gleichen Korn erreichbar waren, konnte eine Stückelung der stereographischen Projektion vermieden werden.

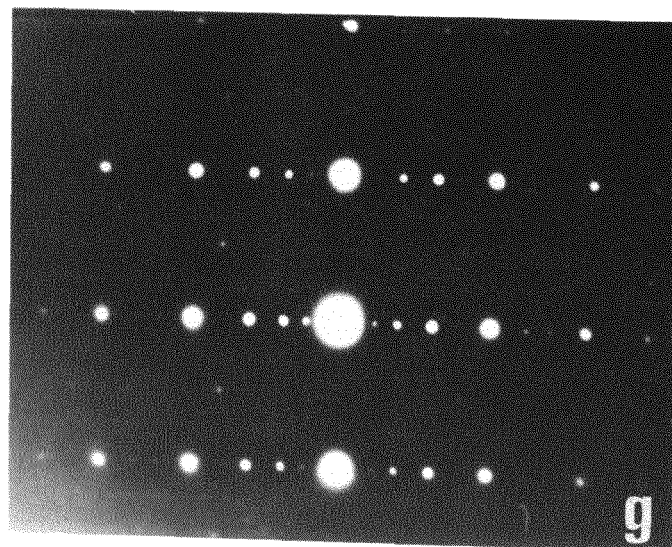
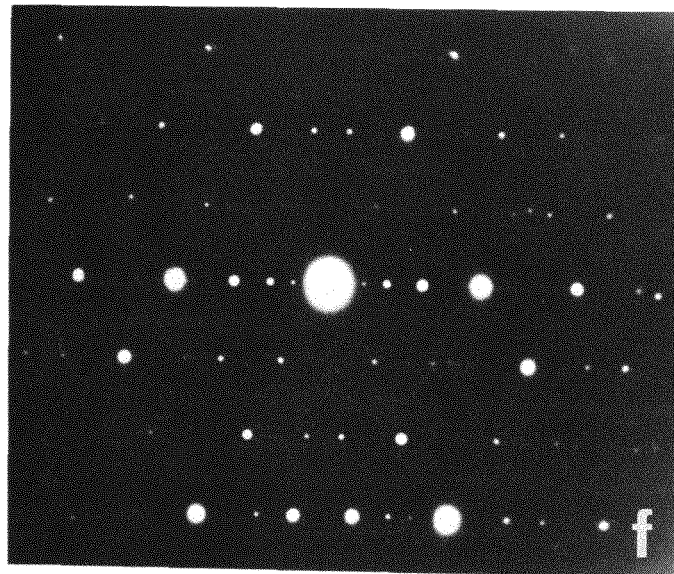
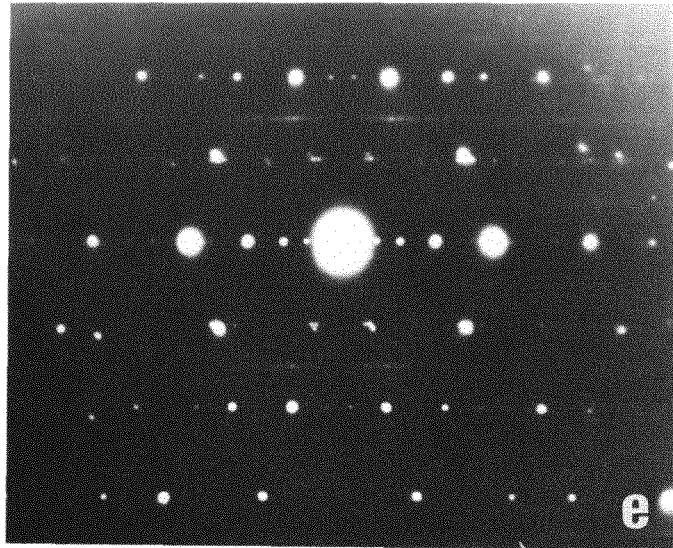
5.1.1 Beugungsbilder der dekadagonalen Phase

Abb. 5.1 zeigt die wichtigsten Zonenachsen der dekadagonalen Phase in $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$. Im folgenden werden die Orientierungen als (a) – (j) wie in Abb. 5.1 bezeichnet. Hierbei handelt es sich um alle hochsymmetrischen und mehrere starke Reflexe aufweisenden Elektronenbeugungsbilder. In einigen Fällen lagen zwei Kreuzungspunkte von Kikuchilinen (s. Abschn. 3.3.2) so nah beieinander, daß die dazugehörigen Zonenachsen aufgrund der immer vorhandenen Strahldivergenz nicht mehr aufgelöst werden konnten und ein Beugungsbild entstand, dessen Intensitätsverteilung wegen der Anregung durch die danebenliegende Achse keine Punktsymmetrie mehr aufwies. Ein Beispiel, das aufgrund der Bedeutung als Pseudoachse (s. unten) aufgenommen wurde, zeigt Abb. 5.1 (f); alle anderen solchen Beugungsbilder sind hier jedoch weggelassen.

Abb. 5.1 (a) zeigt die zehnzählige Achse des Quasikristalles, Abb. 5.1 (g) und (j) die beiden zweizähligen. Die Orientierungen dieser zweizähligen Zonenachsen, die von Tsai et al. [286] vertauscht wurden, sind in Abb. 5.1 (a) richtig eingezeichnet. Alle Zonenachsen können anhand der stereographischen Projektion (Abb. 5.2) lokalisiert werden.







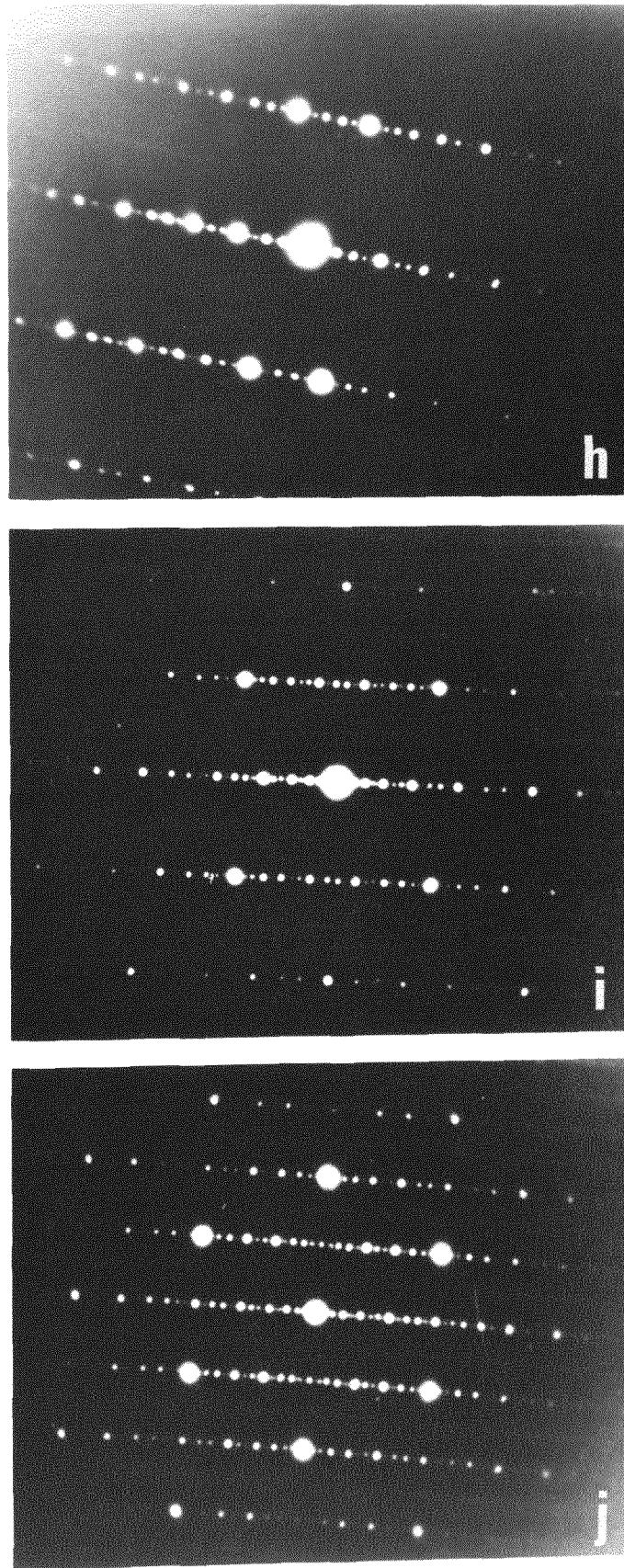


Abbildung 5.1: Die Beugungsbilder der dekalagonalen Phase in $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$.

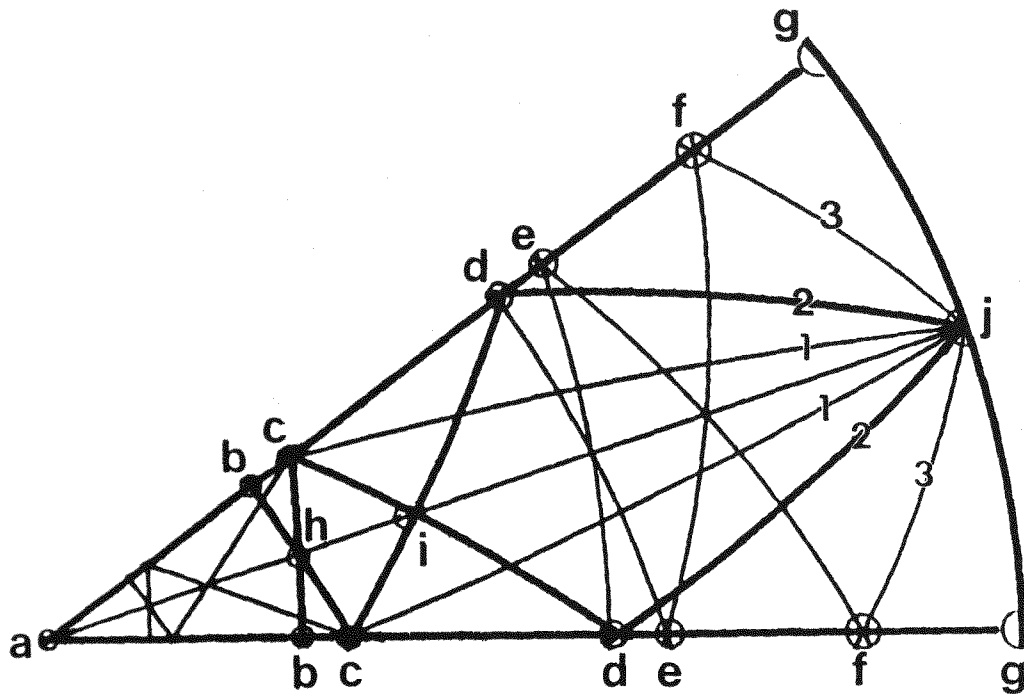


Abbildung 5.2: 36°-Segment der stereographischen Projektion. Eingezeichnet sind die Positionen der Beugungsbilder von Abb. 5.1 und die hellsten Kikuchibänder ("1" – "3"). Die Strichdicken der Linien deuten die unterschiedlichen Helligkeiten der verschiedenen Kikuchibänder an.

Die Schärfe der Beugungsreflexe im zehnzähligen Beugungsbild von Abb. 5.1 ist ein Hinweis auf die hohe strukturelle Perfektion der dekadagonalen Phase. Die zehnzählige Symmetrie ist auch aus der CBED-Ausnahme (CBED: convergent beam electron diffraction) in Abb. 5.3 zu ersehen. Dafür wird der Elektronenstrahl bei einer Probenorientierung entlang der Zonenachse (a) stark fokussiert, wodurch auch Bereiche des reziproken Gitters zur Beugung beitragen, die in höheren Laue-Zonen liegen.

Mit Ausnahme der dekadagonalen Achse (a) zeigen alle Beugungsbilder eine Richtung, entlang derer die Reflexe periodisch aufeinanderfolgen, und senkrecht dazu eine quasiperiodische Abfolge von Reflexen.

In Orientierung (e) erkennt man ein Beugungsbild mit zehn hellen Reflexen, die auf einer Ellipse rund um den Nullstrahl angeordnet sind. In Analogie zum Fall von Al-Mn [62, 204] sei dies als pseudo-fünzfählige Achse bezeichnet. Der Winkel zur zehnzähligen Achse ist 65.6° ; dies entspricht bei ikosaedrischen Quasikristallen dem Winkel von 63.43° zwischen zwei fünfzähligen Achsen. Es sei jedoch auf zwei wichtige Unterschiede zwischen Al-Co-Cu-Si und Al-Mn hingewiesen: In Al-Mn liegen die pseudo-fünzfähligen Achsen im Kreuzungspunkt von starken Kikuchibändern; im Fall von Al-Co-Cu-Si sind diese jedoch recht schwach. Dementsprechend sind auch die Reflexintensitäten bei Al-Mn höher. Weiter ist die aus den zehn hellen Reflexen gebildete Ellipse in Al-Mn aufgrund der anderen Periodizität entlang der dekadagonalen Achse (s. unten) weniger weit von der 'idealen' Kreisform

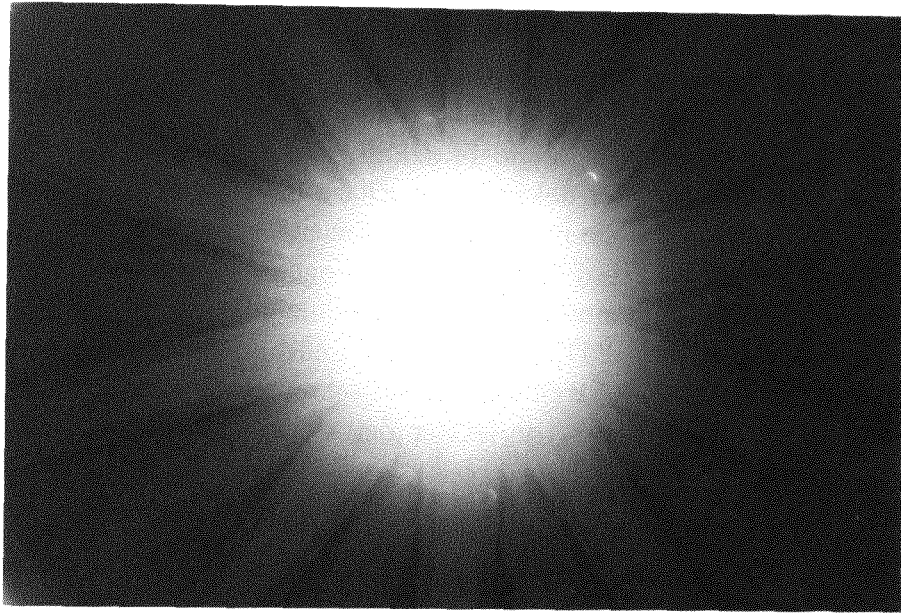


Abbildung 5.3: Konvergentes Elektronen-Beugungsbild (CBED-Bild) der dekadagonalen Phase in as-cast $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$, aufgenommen entlang der zehnzähligen Achse.

der fünfzähligen Achse entfernt. Orientierung (f) entspricht der pseudo-dreizähligen Achse bei Al-Mn Quasikristallen. Der Winkel zur zehnzähligen Achse beträgt 79.2° gegenüber 79.9° im ikosaedrischen Fall.

Diese Ergebnisse sind deswegen so interessant, weil Simulationen von Knupfer und Kramer [156] gezeigt haben, daß die Veränderungen der Beugungsbilder bei Variation der strukturellen Parameter bei den Pseudoachsen durchaus deutlicher ausgeprägt sein können als bei den zehnzähligen Achsen. Hier wurde ein vergleichbares Ergebnis experimentell erzielt. Es scheint daher wichtig zu sein, beim Vergleich von dekadagonalen Phasen nicht allein die zehnzähligen Beugungsbilder, wie oft getan, zu betrachten, sondern auch die Pseudoachsen.

Die Punktgruppe der dekadagonalen Phase wird allgemein als $10/mmm$ angenommen [111, 275]. Beachtet man, daß im zweizähligen Beugungsbild (g) jede zweite Reihe ausgelöscht ist, wird man auf die Existenz einer Schraubenachse [149] und die Punktgruppe $P10_5/mmc$ geführt [146, 275]. Diese Auslöschungsregeln lassen sich nicht durch einen verzwilligten Kristall erklären [273, 274].

Vergleicht man die Beugungsbilder mit den für Al-Mn publizierten, stellt man eine Reihe charakteristischer Unterschiede fest: In der zehnzähligen Orientierung (a) sind die Reflexe im Fall von Al-Co-Cu-Si sehr viel schärfer und ohne die bei Al-Mn beobachteten dreieckigen Verzerrungen [62, 204], die auf die Existenz eines 'phason strain' zurückgeführt werden können [12]. Diese größere strukturelle Perfektion wurde auch durch Röntgenstrukturmessungen bestätigt [275, 276]. Die Periodizität entlang der zehnzähligen Achse (c-Achse) läßt sich aus Bild (j) zu 0.4 nm bestimmen. Dagegen weist die dekadagonale Phase in Al-Mn eine Periodizität von 1.2 nm auf. Die von He et al. [112] beschriebenen Varianten mit Periodizitäten von 0.8 nm, 1.2 nm und 1.6 nm wurden nie beobachtet.

Für die zu Al-Co-Cu-Si isotype dekagonale Phase in Al-Co wurden bereits früher einige Beugungsbilder publiziert [283]; diese Bilder finden sich natürlich auch unter denen in Abb. 5.1. Allerdings fehlen insbesondere die Pseudoachsen; stattdessen wurde, da in jener Arbeit die Winkel nicht gemessen wurden, die Orientierung (d) (I in der Nomenklatur von Van Tendeloo et al.) fälschlich als pseudo-fünzfähige Achse bezeichnet. Ebenfalls starke Gemeinsamkeiten bestehen mit der dekalagonalen Phase in Al-Co-Ni [146, 147]; allerdings sind doch quantitative Unterschiede in den Reflexintensitäten zu sehen.

Neben den scharfen Reflexen sind in den Orientierungen (b) – (j) auch Schichten diffuser Streuung zu sehen. Die Schichten sind senkrecht zur zehnzähligen Achse angeordnet wie bei Al-Mn [19] oder Al-Co-Ni [146, 147]; nur bei Al-Fe enthalten die diffusen Schichten die zehnzählige Achse [88]. Die diffuse Streuung ist zwar schon seit Entdeckung der dekalagonalen Phase bekannt [19], wurde jedoch erst in letzter Zeit erforscht [85]; ihr mikrostruktureller Ursprung ist noch unklar.

5.1.2 Winkel zwischen den Zonenachsen

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Winkel wurden zwischen den in Abb. 5.1 gezeigten Zonenachsen und der zehnzähligen Achse (a) gemessen, mit Ausnahme der Werte in der letzten Zeile, die den Winkel zwischen beiden zweizähligen Achsen angibt. Zum Vergleich sind die seitdem von anderen Gruppen publizierten Ergebnisse zur dekalagonalen Phase in Al-Co-Cu(-Si) und der dazu isotypen in Al-Co-Ni angeführt. Die Winkel wurden in Grad angegeben:

Bild	Zonenachse nach [146, 147]	Winkel (diese Arbeit)	Winkel nach [60, 61]	Winkel nach [241]	Winkel bei AlCoNi [146, 147]
(a)	$[0\ 0\ 0\ 0\ 1]$	0	0	0	0
(b)	$[0\ 1\ 0\ \bar{1}\ 1]^*$	29.7	29.85	–	30.1
(c)	$[0\ \bar{2}\ 0\ 1\ 2]$	34.8	35.24	36	35.5
(d)	$[2\ \bar{2}\ 2\ \bar{1}\ 1]$	61.1	62.27	63	61.6
(e)		65.9	66.03	–	66.4
(f)		80.2	80.81	80	–
(g)	$[1\ \bar{2}\ 1\ 0\ 0]$	90.3	91.19	90	(90)
(h)		30.1	31.14	–	36
(i)	$[0\ \bar{1}\ 0\ 0\ 1]$	43.1	44.12	46	46
(j)	$[0\ 0\ 1\ \bar{1}\ 0]$	89.3	90.49	90	(90)
(g)–(j)		18.1	18.10	18	(18)

Für die in dieser Arbeit verwendete Indizierung (s. Abschn. 2.2.2) wurden Quasigitterkonstanten von $a = 0.38\text{ nm}$ und $c = 0.41\text{ nm}$ verwendet. Für die spezielle Zusammensetzung $\text{Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$ wurden die Werte genauer zu $a = 0.3787\text{ nm}$ und $c = 0.4134\text{ nm}$ bestimmt [146].

*Index im Rahmen dieser Arbeit bestimmt, fehlt in [146, 147]

In der folgenden Tabelle sind außerdem die Werte der dekalagonalen Phase in Al-Mn und der dazu isotypen in Al-Mn-Pd angeführt. In der ersten Spalte findet man die Bilder der Al-Co-Cu(-Si)-Phase, die den Al-Mn-Zonenachsen am besten entsprechen (abgesehen von der in den Bildern natürlich immer sichtbaren verschiedenen Periodizität entlang der zehnzähligen Achse, die einen direkten Vergleich der Winkel verbietet).

Bild	Winkel bei Al-Mn [204, 232]	Indizes von Ref. [232]	Winkel bei Al-Mn [62]	Winkel bei Al-Mn-Pd [59]	Indizes von Ref. [59, 62]
(a)	0	0 0 0 0 0 1	0	0	0 0 0 0 0 1
-	22.7	1 $\bar{3}$ $\bar{3}$ 1 4 2	21.74	20.49	0 $\bar{18}$ $\bar{18}$ 0 11 8
-	27.2	3 $\bar{8}$ $\bar{8}$ 3 10 4	26.08	24.99	0 $\bar{11}$ $\bar{11}$ 0 7 4
(b)	31.5	2 $\bar{5}$ $\bar{5}$ 2 6 2	31.68	29.47	0 $\bar{7}$ $\bar{7}$ 0 4 2
(c)	36.6	1 $\bar{3}$ $\bar{3}$ 1 4 1	37.03	34.96	0 $\bar{4}$ $\bar{4}$ 0 3 1
(d)	51.7	8 $\bar{21}$ $\bar{21}$ 8 26 4	52.84	50.97	0 $\bar{29}$ $\bar{29}$ 0 18 4
-	58.0	5 $\bar{13}$ $\bar{13}$ 5 16 2	58.85	56.81	0 $\bar{18}$ $\bar{18}$ 0 11 2
(e)	62.3	3 $\bar{8}$ $\bar{8}$ 3 10 1	63.96	62.53	0 $\bar{11}$ $\bar{11}$ 0 7 1
(f)	78.7	8 $\bar{21}$ $\bar{21}$ 8 26 1	80.32	78.98	0 $\bar{29}$ $\bar{29}$ 0 18 1
(g)	89.7	0 0 0 0 1 0	91.51	90.51	0 0 0 0 1 0
-	-	-	21.75	21.35	0 $\bar{8}$ $\bar{5}$ 5 8 4
(h)	-	-	31.79	32.91	0 $\bar{3}$ $\bar{2}$ 2 3 1
(i)	-	-	45.59	43.31	0 $\bar{5}$ $\bar{3}$ 3 5 1
-	-	-	59.36	57.91	0 $\bar{8}$ $\bar{5}$ 5 8 1
-	-	-	70.49	68.18	0 $\bar{13}$ $\bar{8}$ 8 13 1
(j)	-	1 0 0 0 0 0	90.59	88.91	0 0 $\bar{1}$ 1 0 0
(g)-(j)	17.9		18.1	18.24	

Hier wurden die von den Autoren der jeweiligen Artikel verwendeten sechszähligen Indizes angegeben (vgl. Abschn. 2.2.2). Dabei erkennt man einerseits, daß hierbei ungewöhnlich hohe Indizes benötigt werden, andererseits fällt sofort die Redundanz eines Index' ins Auge.

5.2 Electron Channeling Patterns

Zur Charakterisierung der in den Abschn. 4.3 erwähnten, durch langsames Abkühlen hergestellten Dekaprismen wurden u.a. Electron Channeling Patterns (ECPs) im Rasterelektronenmikroskop aufgenommen.

In erster Näherung ist der Bildkontrast im Rasterelektronenmikroskop unabhängig von der kristallographischen Struktur der untersuchten Probe. Bei genauerer Betrachtung ergibt sich jedoch, besonders bei den rückgestreuten Elektronen, ein schwacher Einfluß auf das detektierte Signal. Abb. 5.4 zeigt die Streuung der Elektronen für zwei Fälle mit unterschiedlicher Verkipfung des Strahls gegenüber der Zonenachse und macht anschaulich, wie der Einfallswinkel auf Eindringtiefe und Rückstreurrate einwirkt [215]. Abb. 5.5 zeigt quantitativ die Abhängigkeit der Rückstreurrate vom Einfallswinkel ('rocking curve'). Es

muß jedoch betont werden, daß die relativen Änderungen nur in der Größenordnung von einigen Prozent sind.

Bei der Aufnahme eines ECP wird der Kippwinkel des Elektronenstrahl beim Abrastern im Rasterelektronenmikroskop systematisch variiert und die Änderungen der Rückstreurate detektiert. Das ECP-Bild entsteht also essentiell durch den Prozess der Abrasterung und nicht schon bei feststehendem Strahl (wie bei der Kikuchikarte oder dem CBED-Bild im Transmissionselektronenmikroskop). Obwohl auf den ersten Blick sehr ähnlich, haben die ECP- und CBED-Bilder ganz unterschiedliche physikalische Ursachen: ECP-Bilder entstehen aus inelastisch gestreuten Elektronen, während für CBED-Bilder hauptsächlich elastisch gestreute beitragen.

Abb. 5.6 zeigt ein in einem JEOL-840A-Rasterelektronenmikroskop auf der unbehandelten Bruchfläche einer dekaprismatischen Nadel aufgenommenes ECP-Bild. Die zehnzählige Achse steht hierbei senkrecht zur Bildebene, die mit der Bruchfläche in etwa übereinstimmt. Die dekagonale Symmetrie des ECPs ist gut erkennbar und bestätigt das Resultat, daß die auf die erwähnte Weise hergestellten Dekaprismen tatsächlich eine dekagonale Struktur aufweisen. Interessant ist auch die Tatsache, daß jeweils zwei parallel verlaufende Bänder existieren, deren Breiten sich wie $1 : 1.59 \pm 0.03 \simeq 1 : \tau$ verhalten, d.h. es werden beide inkommensurablen Längenskalen abgebildet. Diese lassen sich über die Braggbeziehung aus den Breiten der ECP-Bänder von $2\theta_{Bragg}$ zu 0.13 nm und 0.21 nm berechnen. Diese Werte korrespondieren in etwa mit den $\{01\bar{2}20\}$ - bzw. $\{10\bar{1}00\}$ -Gitterabständen.

Da der Channeling-Effekt sehr sensitiv auf Gitterverzerrungen reagiert, ist es im Prinzip auch möglich, einzelne Versetzungen (bzw. deren Verzerrungsfeld) abzubilden [210]. Dafür ist jedoch eine Feldemissionskathode notwendig. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versetzungsuntersuchungen (s. Abschn. 6) wurde ausschließlich die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet. Interessant könnte die Ausnutzung des Channeling-Effektes zur Untersuchung deformierter Proben [319] werden.

5.3 Ionen-Gitterführungs-Experimente

Die mit der Methode des langsamen Abkühlens aus der Schmelze (s. Abschn. 4.3) hergestellten ein-quasikristallinen Nadeln hatten Abmessungen, die sie für die Durchführung von Ionengitterführungs- (*engl.* Channeling) Experimenten geeignet erscheinen liessen. Derartige Untersuchungen waren zuvor noch nie an Quasikristallen durchgeführt worden, zumal lange Zeit auch gar nicht klar war, ob Ionen-Gitterführung dort überhaupt möglich ist.

Bei der Ionen-Gitterführung [266] handelt es sich um eine Methode der nuklearen Festkörperphysik, bei der die zu untersuchende Probe mit einem Strahl von leichten Ionen mit hohen Energien beschossen wird. Aufgrund der extrem kurzen Wellenlängen (der Größenordnung 10^{-2} pm) wird der Kristall nicht als Beugungsobjekt (wie etwa in der Transmissionselektronenmikroskopie) gesehen; Ionen-Gitterführung bildet die Struktur des Kristalls im Realraum, nicht im reziproken Raum ab. Betrachtet man die Wechselwirkung der Ionen mit den Atomen entlang einer Kristallachse (s. Abb. 5.7), die parallel zum einfallenden Strahl sei, so werden die Ionen zuerst durch die Atome der Oberflächenschicht abgelenkt und bilden um jedes dieser Oberflächenatome einen Schattenkonus. Im Innern

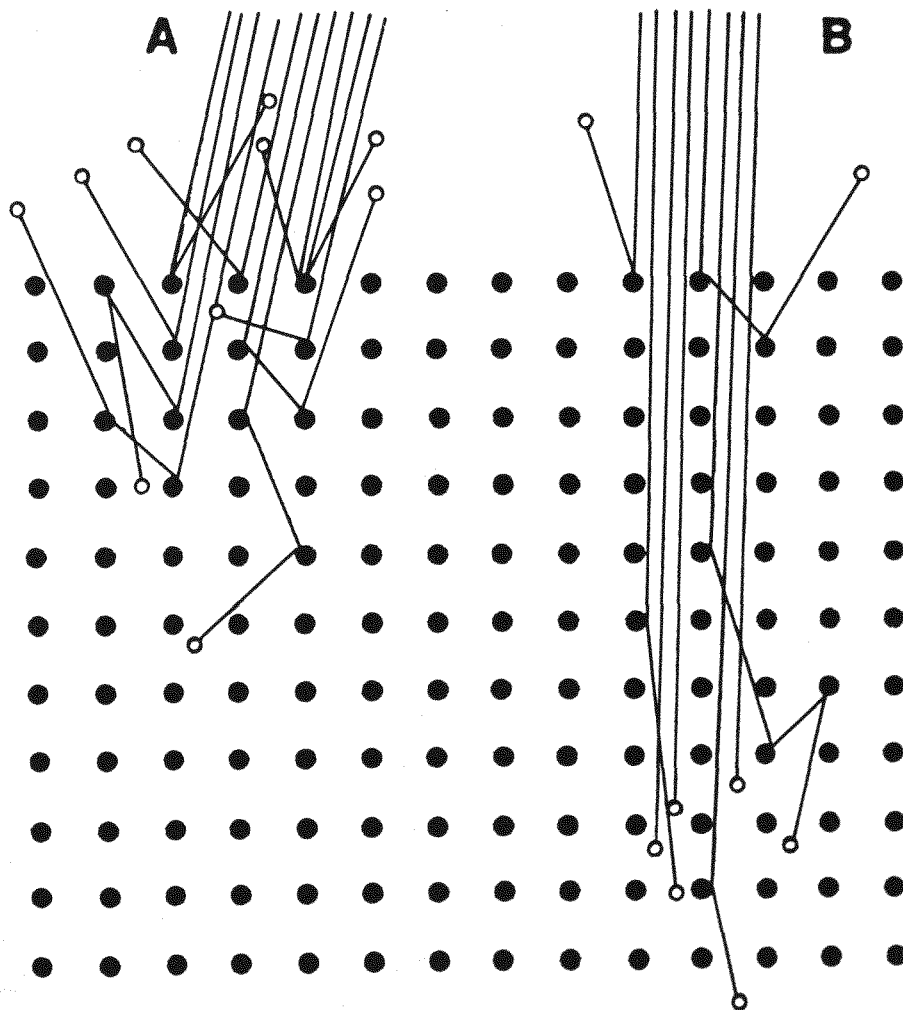


Abbildung 5.4: Schematische Illustration des Channeling-Effekts von Elektronen in der Probe und dem Einfluß auf die Rückstreurrate (aus [215]).

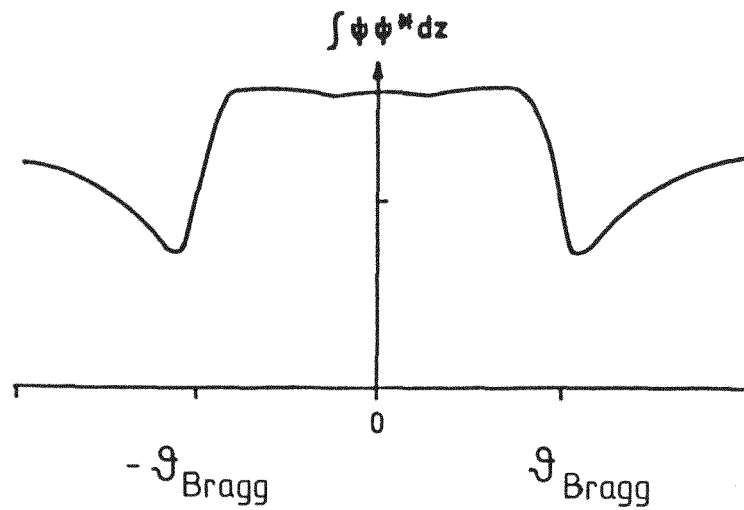


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Intensität der rückgestreuten Elektronen vom Einfallswinkel des Elektronenstrahls. Der Intensitätsabfall tritt bei $n\theta_{\text{Bragg}}$ auf (nach [237]).

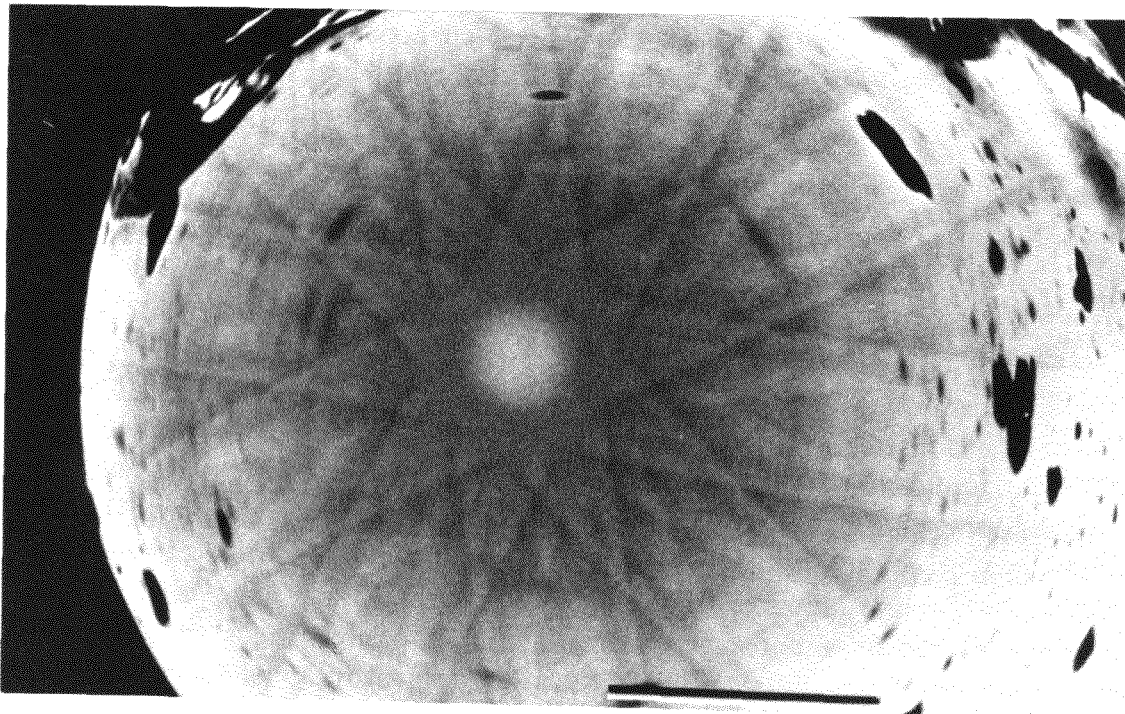


Abbildung 5.6: Electron Channeling Pattern einer dekaprisatischen Nadel entlang der zehnzähligen Achse (Maßstab = 6°).

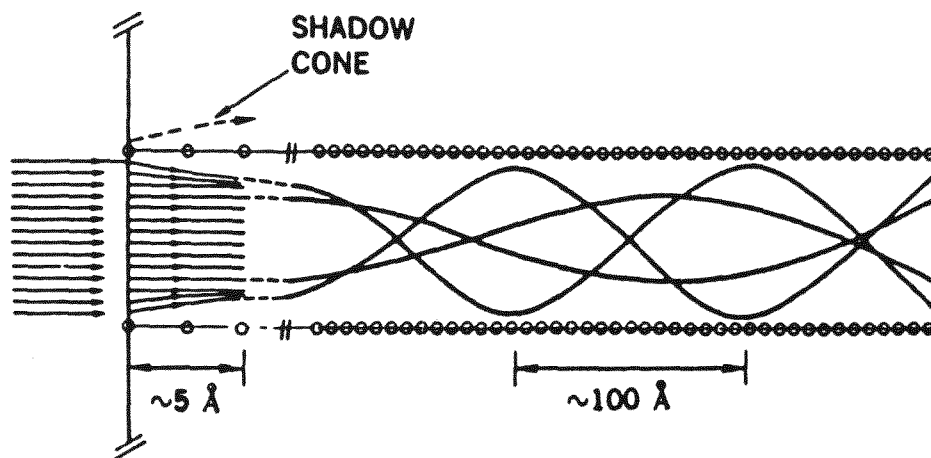


Abbildung 5.7: Trajektorien von Ionen, die an der Oberfläche gestreut und im Volumen dann vom Gitter geführt werden (schematische Zeichnung; Tiefe gegenüber der Kanalbreite stark verkürzt gezeichnet; aus [266]).

des Festkörpers ergibt sich eine korrelierte Folge von Kleinwinkelablenkungen, die zu mit der Tiefe oszillierenden Trajektorien der Ionen (Wellenlängen der Größenordnung 10 nm) führen (s. Abb. 5.7 und 5.8). Die Ionen werden so von der Atomanordnung gebündelt. Man unterscheidet hierbei **planare Ionen-Gitterführung**, bei denen der Ionenstrahl entlang von Gitterebenen, und **axiale Ionen-Gitterführung**, bei denen er entlang von Gitterachsen geführt wird. Liegt die Einfallsrichtung des Strahls nicht in einer der Hauptebenen des Kristalls, sondern weicht deutlich davon ab, tritt keine Gitterführung auf und praktisch alle Ionen werden vom Festkörper zurückgestreut (normales Rutherford backscattering = **RBS**). Hat der Strahl dagegen die richtige Orientierung für die Ionen-Gitterführung, erniedrigt sich die RBS-Ausbeute drastisch.

Der Gitterführungs-Effekt reagiert sehr sensitiv auf Details des atomaren Aufbaus der untersuchten Probe, die sich durch den Vergleich der experimentellen Daten mit Computersimulationen [38] erschließen. Die Methode liefert sowohl detaillierte Informationen über das Kristallgitter, aber auch (da die Rutherford-Streuung stark von der Kernladungszahl abhängt) über dessen Dekoration. Letzteres vermögen Beugungsmethoden (mit Ausnahme der Neutronenbeugung) nur in beschränktem Umfang. Insbesondere wird die diesbezügliche Aussagefähigkeit durch die Kombination mit **PIXE** (particle induced x-ray emission) [266] erhöht. Dabei wird die durch die Wechselwirkung der Ionen mit der Probe (genauer: mit den Elektronen der inneren Schalen) erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung detektiert. Da die Wechselwirkung im Fall von Ionen-Gitterführung reduziert ist, zeigen sich auch in den PIXE-Spektrum deutliche Abhängigkeiten von der Probenorientierung.

Die bisherige Darstellung des Ionen-Gitterführungs-Prozesses geht von einer kristallinen Atomanordnung im Festkörper aus. Bei einem Quasikristall stellt sich jedoch die Frage, ob dieser überhaupt für die Gitterführung geeignete Gitterebenen und Atomreihen aufweist (im Dreidimensionalen, nicht im Sechsdimensionalen!). Diese Frage wurde zuerst

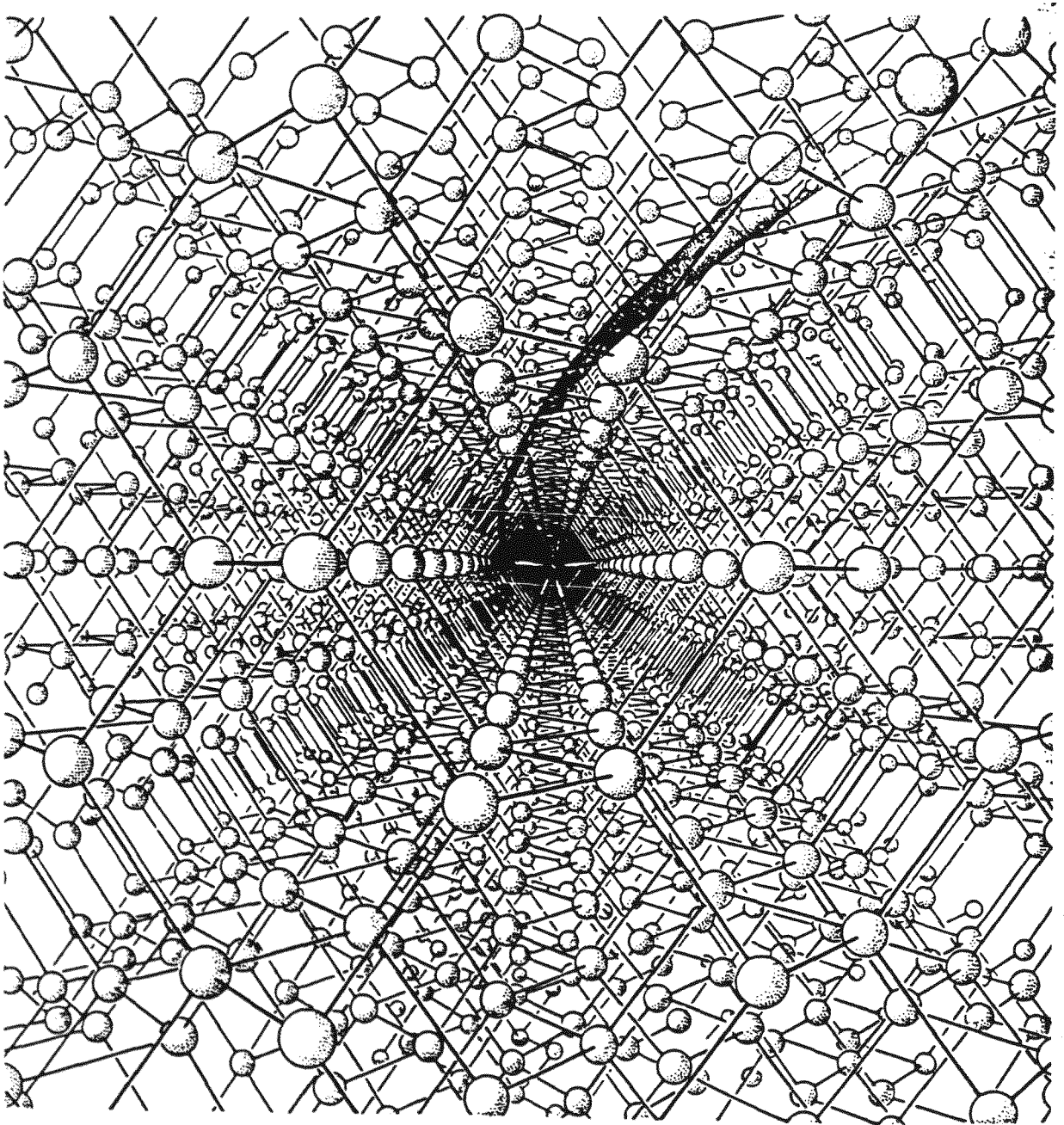


Abbildung 5.8: Ionen-Gitterführung in einem Kristall (aus [27]).

mit Hilfe von Computersimulationen positiv beantwortet [168]. Dafür wurden zunächst in einem ikosaedrischen Modellgitter lineare und planare Atomanordnungen identifiziert und deren Belegungsdichten berechnet. Die Existenz solcher Atomketten und -ebenen in einem Quasikristall ist ein durchaus nichttriviales Ergebnis. Mit diesen Informationen konnten RBS-Profile berechnet werden, die deutlich die Existenz von axialer und planarer Gitterführung zeigten.

Für die Gitterführungs-Experimente [36, 37] wurde das in Abschn. 5.2 bereits mittels ECPs vorcharakterisierte Dekaprisma mit den Abmessungen $0.8 \times 0.8 \times 0.8$ mm ausgewählt und (zur Vermeidung von Störungen durch das Haltermaterial) auf einem amorphen Kohlenstoff-Film befestigt. Die Experimente [36, 37] wurden mit einem $^4\text{He}^+$ -Ionenstrahl bei Energien von 2 MeV (für die RBS-Messungen) bzw. 3 MeV (für die PIXE-Messungen) am Pelletron-Beschleuniger des MPI für Metallforschung, Stuttgart [35], durchgeführt.

Abb. 5.9 zeigt einen Vergleich der RBS-Spektren im nichtorientierten bzw. parallel zur zehnzähligen Achse orientierten Fall. Die Absenkung der RBS-Rate durch axiale Gitterführung ist deutlich erkennbar. Die Orientierungsabhängigkeit ist in Abb. 5.10 aufgetragen. Für die getrennte Auswertung der Co/Cu- bzw. Al/Si-Spektren wurden die in Abb. 5.9 schraffierten Energiefenster gesetzt. Beide Profile weisen ausgeprägte Minima auf. Normiert man die Ausbeuten χ so, daß für den normale RBS-Fall ohne Auftreten von Gitterführung $\chi = 1$ gilt, erhält man Minimalausbeuten $\chi_{\min}$ von 0.13 bzw. 0.25, und Linienbreiten (HWHM) $\psi_{1/2}$ von 0.51° bzw. 0.37° . Diese Werte zeigen die relativ gute Qualität des Quasikristalles; das Auftreten von Ionen-Gitterführung entlang der (periodischen) zehnzähligen Achse ist aber weniger überraschend.

Zur Untersuchung der quasiperiodischen Gitterebenen wurden Experimente durchgeführt, bei denen der einfallende Ionenstrahl bei festem Neigungswinkel Θ_y um die dekadonale Achse taumelt. Dabei tritt bei bestimmten Azimutwinkeln Θ_x planare Gitterführung entlang aller Ebenen auf, die die zehnzählige Achse enthalten (Abb. 5.11). Außer den tiefen Hauptminima gibt es eine ganze Reihe schwächer ausgeprägter Nebenminima. In Abb. 5.12 wurde durch Auftragung der Minima in einem (Θ_x, Θ_y) -Graphen ein Orientierungsdiagramm erstellt. Dieses bietet zugleich eine direkte Bestätigung der dekadonalen Symmetrie der untersuchten Probe. Ein Vergleich der Winkel zwischen den Nebenminima mit den Winkeln zwischen den am dichtesten belegten linearen Vertexketten im Penrose-Muster ergibt gute Übereinstimmung [36, 37].

Wie bereits erwähnt, eignet sich die Ionen-Gitterführung auch für die Untersuchung der Gitterdekoration mit den verschiedenen Atomsorten. Erste Ergebnisse seien im folgenden vorgestellt.

In Abb. 5.13 sind die Rückstreupprofile für Gitterführung entlang der Hauptebenen und in Abb. 5.14 für Gitterführung entlang der Nebenebenen aufgetragen. In ersterem Fall ergibt ein Vergleich der Al/Si- mit den Co/Cu-Profilen in etwa die gleichen Werte für $\chi_{\min}$ und für $\Psi_{1/2}$, im anderen Fall jedoch einen Unterschied in $\chi_{\min}$ von etwa 1:2.

Weitergehende quantitative Vergleiche [37] von gemessenen RBS-Profilen mit simulierten, für die das quasikristalline Atommodell von Steurer [275] (s. Abschnitt 2.4.1) zugrundegelegt wurde, zeigen zwar gute Übereinstimmung der Co/Cu- und Al-Profile für den Fall von axialer Gitterführung entlang der zehnzähligen Achse und planare Gitterführung in den diese enthaltenden Hauptebenen, jedoch deutliche Diskrepanzen für Gitterführung

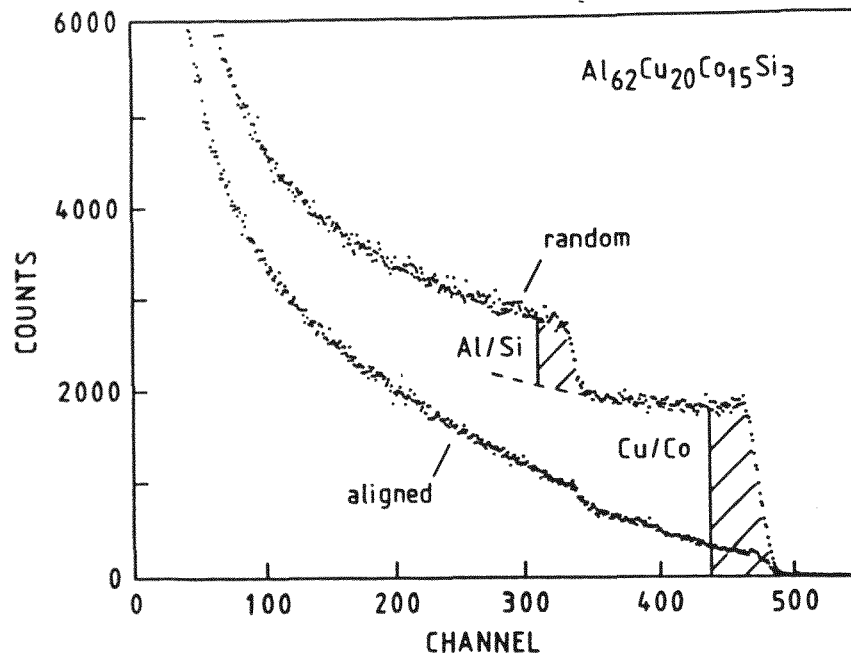


Abbildung 5.9: RBS-Spektrum von 2 MeV Ionen im nichtorientierten Fall ('random') und für den Fall von axialer Gitterführung entlang der zehnzähligen Achse ('aligned'). Die Auftragung auf der Ordinate entspricht der Ionenenergie.

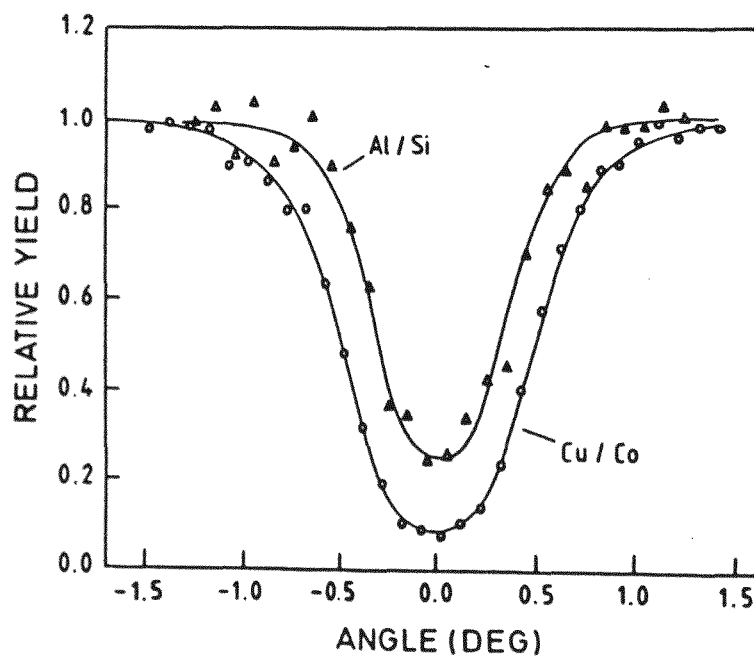


Abbildung 5.10: RBS-Profile in Abhängigkeit des Winkels zwischen Ionenstrahl und dekahedraler Achse (0.0°).

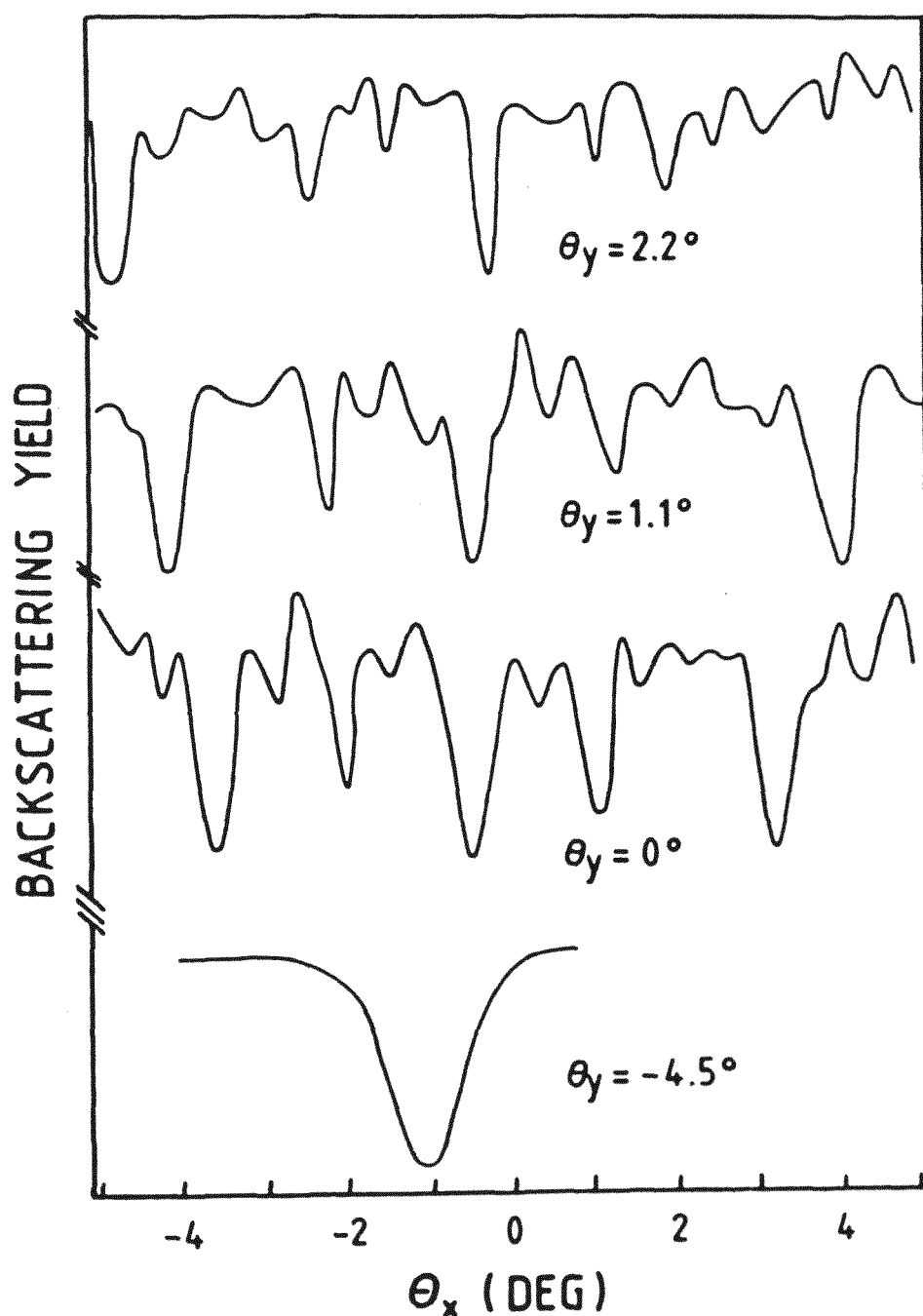


Abbildung 5.11: RBS-Profile für Streuung an Co oder Cu für verschiedene Neigungswinkel θ_y des einfallenden Ionenstrahls zur dekadagonalen Achse in Abhängigkeit vom Azimutwinkel θ_x . Neben den Haupt- sind diverse Nebenminima erkennbar.

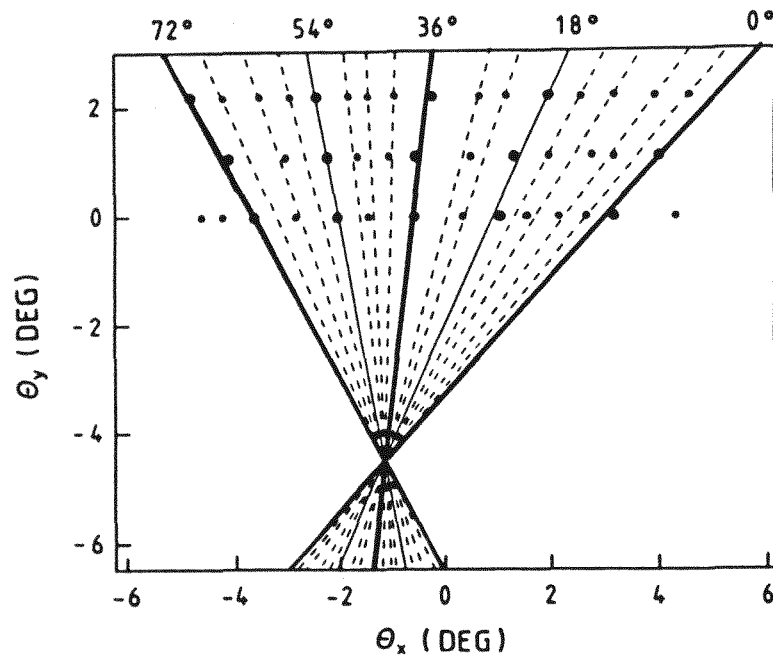


Abbildung 5.12: Orientierungsdiagramm eines dekagonalen Quasikristalls. Dicke Linien verbinden die Hauptminima, dünne Linien Zwischenminima im Winkel von 18° zu ersteren, gestrichelte Linien weitere Nebenminima.

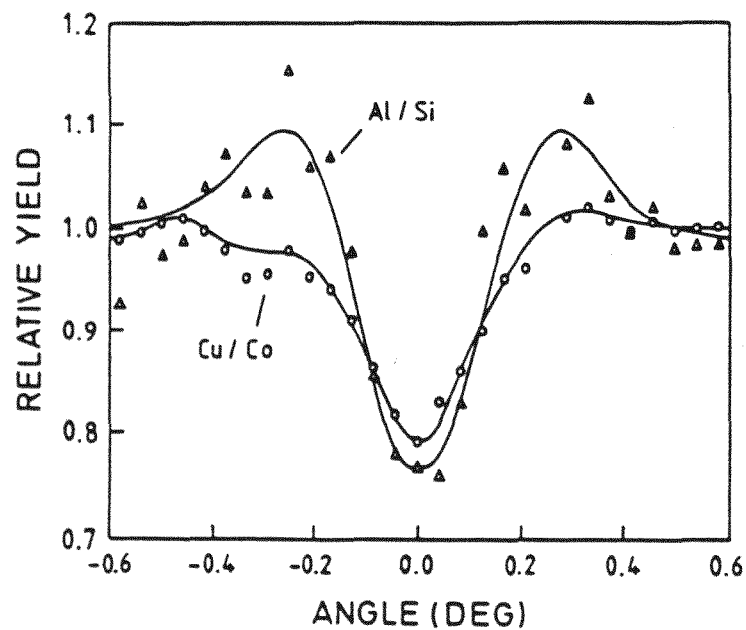


Abbildung 5.13: Winkelabhängigkeit der RBS-Profile für Gitterführung entlang der die zehnzählige Achse enthaltenden Hauptebenen.

entlang der Zwischenebenen: Hier liefert das Modell ein Verhältnis der Tiefen der Cu/Co- und der Al-Profile von 4:1, statt 1:2 wie gemessen. Dies legt leichte Korrekturen an der bisherigen Modellvorstellung nahe.

Soweit war noch keine Unterscheidung zwischen Co- und Cu-Atomen möglich. (Auch das mittels Röntgenbeugung erhaltene Steurer'sche Modell erlaubt hier keine Aussage.) Die Kombination von Gitterführung mit PIXE ermöglicht es jedoch, zwischen diesen Atomsorten zu diskriminieren [37]. Zu diesem Zweck wurde ein PIXE-Spektrum aufgenommen (Abb. 5.15) und damit Energiefenster um die Al K_α -, Co K_α und Cu K_α -Spitzen für anschließende Gitterführungs-Experimente gesetzt.

Beispiele dafür zeigen die Abb. 5.16 und 5.17. Im Fall der Gitterführung entlang der dekalagonalen Achse stimmen die Profile für Co und Cu sehr gut überein, deutliche Unterschiede treten jedoch im Fall von Gitterführung entlang der Hauptebenen auf. Dies weist darauf hin, daß beide Atomsorten nicht beliebig gegeneinander substituierbar sind. Die Gitterführung liefert somit qualitativ neue Information über den atomaren Aufbau des dekalagonalen Quasikristalles.

Nach der hier besprochenen eigenen Untersuchung wurde nur eine weitere Arbeit (einer holländischen Gruppe) über Ionen-Gitterführungs-Experimente an ikosaedrischem Al-CuFe veröffentlicht [199]. Beim Vergleich beider Untersuchungen fällt auf, daß die in [199] bei den RBS-Spektren angegebenen Werte für χ_{min} und $\Psi_{1/2}$ etwas schlechter sind als bei unseren AlCoCuSi-Experimenten, was auf deren schlechtere Probenqualität hinweist. PIXE-Messungen und Simulationen fehlen dort völlig.

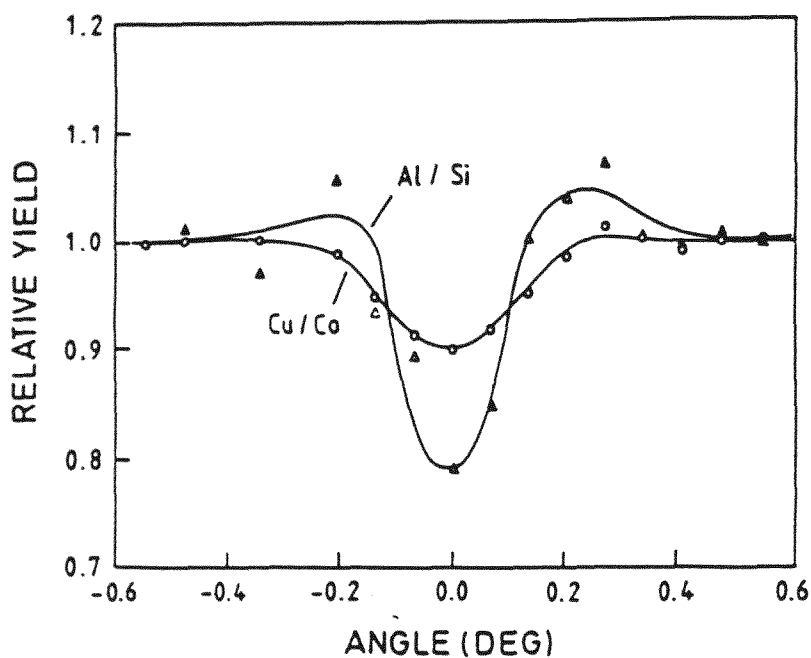


Abbildung 5.14: Winkelabhängigkeit der RBS-Profile für Gitterführung entlang der die zehnzählige Achse enthaltenden Nebenebenen im Winkel von 18° zu den Hauptebenen.

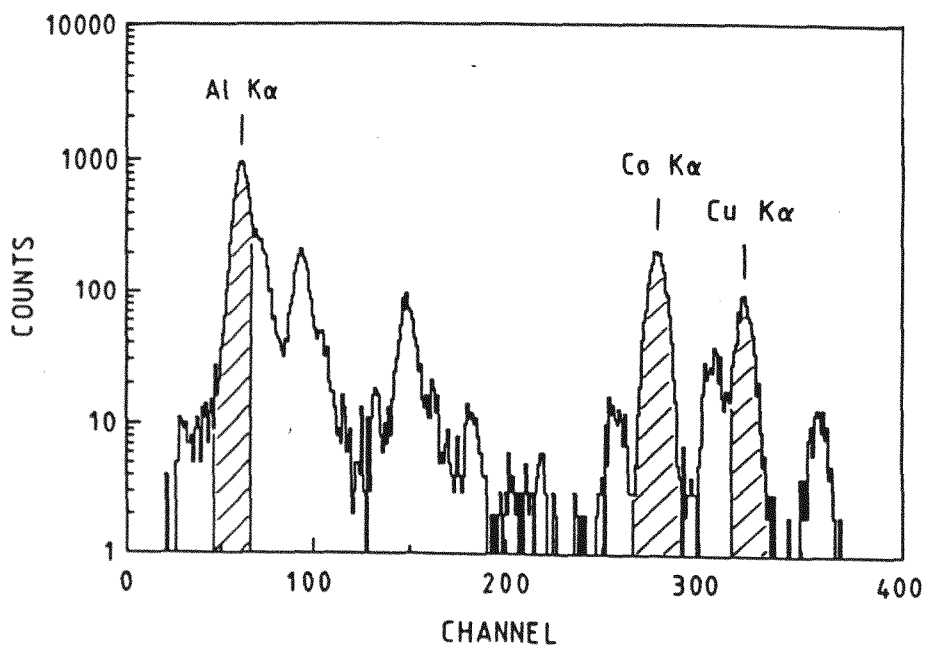


Abbildung 5.15: Mit 3 MeV $^4\text{He}^+$ -Ionen erzeugtes PIXE-Spektrum. Die Ordinate entspricht wieder der Energieskala. Die für die in Abb. 5.16 und 5.17 verwendeten Energiefenster wurden schraffiert.

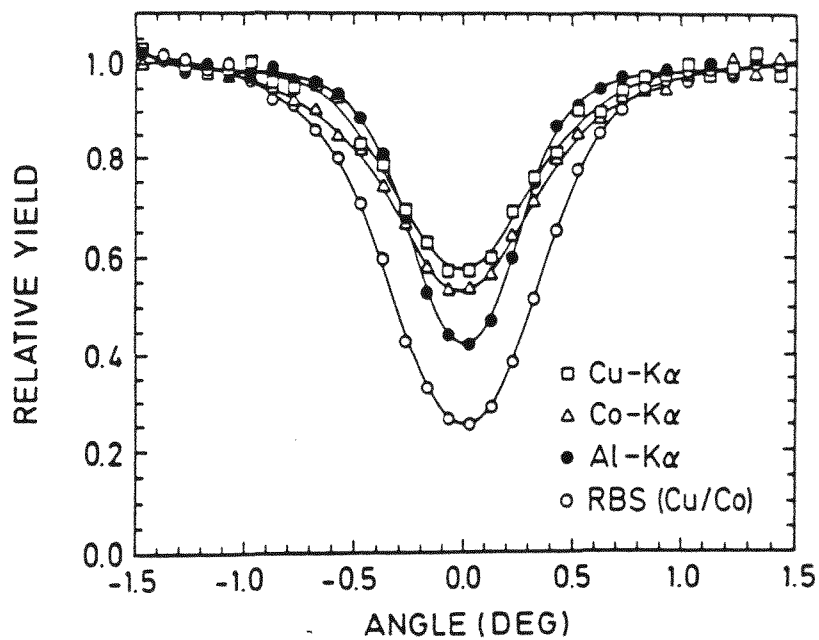


Abbildung 5.16: Winkelabhängigkeit der PIXE-Profile für axiale Gitterführung entlang der zehnzähligen Achse. Zum Vergleich ist auch das RBS-Profil für Co/Cu eingezeichnet.

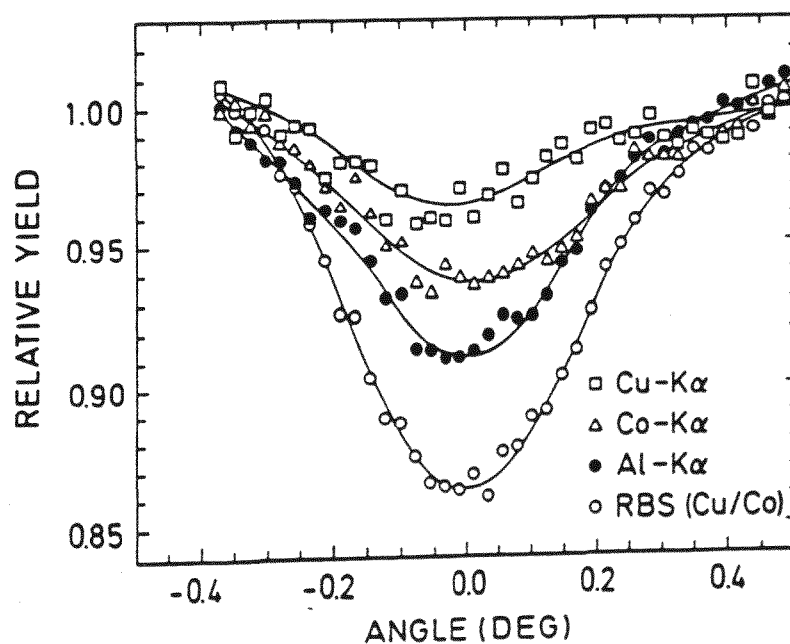


Abbildung 5.17: Winkelabhängigkeit der PIXE-Profile für Gitterführung entlang der die zehnzählige Achse enthaltenden Hauptebenen. Zum Vergleich ist auch das RBS-Profil für Co/Cu eingezeichnet.

Kapitel 6

Versetzungen in der dekadagonalen Phase

6.1 Versetzungen in Quasikristallen

In Abschn. 2.2.1 wurden bereits Störungen des 'idealen' quasiperiodischen Gitters diskutiert, nämlich Phononen und Phasonen. Dabei handelte es sich um Punktdefekte. In Quasikristallen existieren jedoch auch linienhaft ausgedehnte Defekte, vergleichbar Versetzungen in Kristallen [42, 329].

Eine Versetzung in einem Kristall wird mathematisch durch den Volterra-Prozess [26] erzeugt: Dabei wird der Kristall entlang einer, von der Linie L berandeten Fläche "aufgeschnitten" und die beiden Schnittflächen um den Gittervektor $\vec{b}$ gegeneinander verschoben. Führt dies zu einem Leerraum zwischen den beiden Schnittflächen, so ist dieser mit kristallinem Material aufzufüllen, überlappen dagegen die beiden Hälften, so ist entsprechend Material zu entfernen, bevor die beiden Schnittflächen miteinander "verklebt" werden. Da $\vec{b}$ ein Gittervektor sein sollte, ist das Gitter danach in weiter Entfernung von L wieder völlig perfekt. Der eigentliche Defekt ist linienhaft entlang der **Versetzungslinie** L (auch **Versetzungskern** genannt) ausgedehnt, erzeugt jedoch noch ein Verzerrungsfeld in seiner Nähe [130]. Der Tangentialvektor an L heißt **Linienrichtung** $\vec{l}$; vielfach sind die beobachteten Versetzungslinien Geraden und $\vec{l}$ damit eindeutig bestimmt. Die zweite Kenngröße zur Beschreibung von Versetzungen ist der **Burgersvektor** $\vec{b}$. Versetzungen mit $\vec{b} \perp \vec{l}$ heißen **Stufenversetzungen**, mit $\vec{b} \parallel \vec{l}$ **Schraubenversetzungen**. Daneben gibt es Mischtypen. In Abb. 6.1 ist ein Beispiel für eine Stufenversetzung in einem Kristallgitter gezeigt.

Zur Bestimmung des Burgersvektors einer gegebenen Versetzung durchläuft man einen geschlossenen Weg C (den **Burgersumlauf**) von Gitterpunkt zu Gitterpunkt und addiert alle dafür nötigen Gittervektoren. In einem perfekten Gitter ergibt sich als Summe Null. Enthält C jedoch den Versetzungskern, ergibt die Vektorsumme den Burgersvektor $\vec{b}$. Mathematisch läßt sich dies folgendermaßen schreiben:

$$\vec{b} = \oint_C d\vec{u}(\vec{x}). \quad (6.1)$$

Dabei ist $\vec{u}(\vec{x})$ das durch die Versetzung erzeugte Verschiebungsvektorfeld.

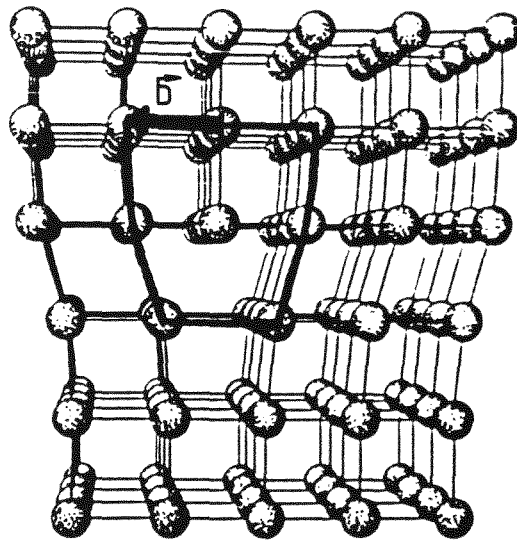


Abbildung 6.1: Eine Stufenversetzung in einem Kristallgitter. Eingezeichnet sind Burgersumlauf und Burgersvektor $\vec{b}$ (aus [148]).

Zur Konstruktion einer Versetzung in Quasikristallen greift man wieder auf das höherdimensionale Hypergitter zurück und baut in diesem eine Versetzung mittels Volterra-Prozess ein [26, 153, 154, 305, 307]. Der Burgervektor ist dann nicht mehr ein dreidimensionaler Vektor im Realraum, sondern ein Gittervektor im Hyperraum [109, 152, 154, 155, 181, 220, 260, 307]. Der Burgersumlauf ist wie folgt durchzuführen:

$$\vec{B} = \oint_C d\vec{U}(\vec{x}_{\parallel}), \quad (6.2)$$

Dabei sind $\vec{B}$ und $\vec{U}$ jetzt Vektoren im höherdimensionalen Hyperraum. Für $\vec{U}$ wurden von Kléman und Sommers analytische Ausdrücke angegeben [154]. Die Definition von Schrauben- und Stufenversetzungen erfolgt wie beim Kristall, aber unter Verwendung von $\vec{b}_{\parallel}$ und $\vec{l}_{\parallel}$ [154].

Aufgrund der inkommensurablen Steigung des Realraums kann es keinen Hypergittervektor geben, der nur eine $\vec{b}_{\parallel}$ -Komponente im Realraum, aber keine $\vec{b}_{\perp}$ -Komponente im Orthogonalraum hat (vgl. Abb. 2.3). Daher wird eine Versetzung im Quasikristall immer von phononischen *und* phasonischen Verschiebungsvektorfeldern begleitet. Das Gitter wird nicht nur durch den phononischen Anteil verzerrt, sondern es findet außerdem durch die Phasonen noch eine Umordnung der verschiedenen Einheitszellen (z.B. von dicken und dünnen Rauten beim Penrose-Gitter in Abb. 2.1) statt [260]. Da vermutet wird, daß zur Erzeugung von Phasonen wesentlich geringere Energien benötigt werden als zur Erzeugung von Phononen, ist sogar $|\vec{b}_{\parallel}| \ll |\vec{b}_{\perp}|$ zu erwarten [154].

Obwohl Anfangs- und Endzustand bei einer Phasonbildung energetisch praktisch entartet sind, bedingt doch der Platzwechsel des Atoms kurzzeitig erhebliche topologische Umordnungen und ist daher stark unterdrückt. Theoretische Abschätzungen ergeben, daß

Phasonen extrem langsam relaxieren [193]. Damit könnte der phasonische Anteil des Verschiebungsvektorfeldes einen stark behindernden Einfluß auf die Versetzungsbewegung haben [260]. Der Versuch, Versetzungen mit Burgersvektoren zu konstruieren, die keinen Phasonenanteil mehr haben, führt aber auf Widersprüche [26, 260]. Es gelingt in diesem Fall nicht mehr, die Gitterstörungen auf einen endlichen Bereich um die Versetzungslinie zu beschränken; es handelt sich also nicht mehr um einen (im Realraum) linienhaften Defekt. Ein derartiger Gitterdefekt wird nicht mehr als Versetzung bezeichnet.

6.2 Theorie des Kontrastverhaltens von Versetzungen

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist eine der besten Methoden zur Analyse von Versetzungen. Einmal gibt es die Möglichkeit, eine Versetzung mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie durch eine direkte Gitterabbildung sichtbar zu machen, was in geringem Umfang auch schon für Quasikristalle versucht wurde [66, 123, 294, 330]. In Verbindung mit einer Fourierfilterung der Bilder können dabei jedoch Artefakte entstehen [227]. Zum anderen kann eine Versetzung auch konventionellen Beugungskontrast aufweisen. Dabei wird aber nicht der Versetzungskern sichtbar gemacht, sondern das von der Versetzung erzeugte Verzerrungsfeld. Im folgenden soll erläutert werden, wie man aus der Analyse der Bildkontraste Aussagen über den Burgersvektor der Versetzung gewinnen kann. Dies geschieht zunächst für den Fall einer Versetzung im kristallinen Material [128, 116].

In kinematischer Näherung (d.h. bei schwacher Streuung, s. Abschn. 3.3.1) gilt für die Amplitude der an den Atomen (mit Formfaktor f_j und Atomposition $\vec{r}_j$) gestreuten Elektronenwellen:

$$A(\vec{k}_g - \vec{k}_0) = \sum_j f_j \exp[2\pi i(\vec{k}_g - \vec{k}_0)\vec{r}_j]. \quad (6.3)$$

Die Atome streuen genau dann alle in Phase, wenn $\vec{k}_g - \vec{k}_0 = \vec{g}$. Befindet sich die Probe in einer Orientierung, bei der die Braggbedingung gerade nicht mehr erfüllt ist, läßt sich Gleichung 6.3 schreiben als:

$$A(\vec{k}_g - \vec{k}_0) = \sum_j f_j \exp[2\pi i(\vec{g} + \vec{s})\vec{r}_j], \quad (6.4)$$

wobei $\vec{s}$ der Anregungsfehler ist (s. Abschn. 3.3.1). Die ungestörten Kristallbereiche beugen kaum noch ab und erscheinen im Hellfeldbild hell. Befinden sich jedoch Gitterfehler in der Probe, so erzeugen diese ein Verzerrungsfeld $\vec{u}_j$, das die Atome aus ihrer Ruhelage verschiebt. $\vec{r}_j$ ist dann durch $\vec{r}_j + \vec{u}_j$ zu ersetzen. In diesem Fall ist es jedoch möglich, daß die Phasenschiebung $2\pi i\vec{u}_j(\vec{g} + \vec{s})$ die durch die Fehlorientierung erzeugte Phasenschiebung $2\pi i\vec{r}_j\vec{s}$ kompensiert; die Braggbedingung wird dann lokal erfüllt und die entsprechende Stelle erscheint im Hellfeldbild dunkel. Dies ist jedoch nicht möglich, falls $\vec{u}_j$ und $\vec{g}$ senkrecht aufeinander stehen; der abgebeugte Strahl "sieht" dann nur Gitterebenen, die unverzerrt ist.

Betrachtet man für kubische Materialien das durch eine Versetzung verursachte Verzerrungsfeld, so stellt man fest, daß man eine Hauptverzerrungsrichtung definieren kann, d.h. daß das Verzerrungsvektorfeld $\vec{u}$ im wesentlichen parallel zum Burgersvektor steht [130]. (Bei einer idealen Schraubenversetzung gilt dies sogar exakt.) Die Versetzung läßt sich damit nur sichtbar machen, solange $\vec{g}$ und $\vec{b}$ nicht senkrecht aufeinander stehen. Dagegen findet **Auslöschung** statt, falls gilt:

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0. \quad (6.5)$$

Diese Beziehung wurde erstmals für Kristalle von Alexander aufgestellt [1]. Wollgarten konnte dann zeigen, daß die Beziehung analog auch für Quasikristalle gilt, wenn man $\vec{g}$ und $\vec{b}$ durch die entsprechenden Vektoren $\vec{G}$ und $\vec{B}$ im Hyperraum ersetzt [305, 307].

Findet man experimentell, daß die betrachtete Versetzung unsichtbar wird, wenn mit einem der Vektoren $\vec{g}_1, \dots, \vec{g}_n$ oder einer Linearkombination aus diesen abgebildet wird, läßt sich daraus Aufschluß über die Richtung des Burgersvektors gewinnen. Bei einem Kristall werden zwei Auslöschbedingungen (mit nicht-kollinearen Vektoren) benötigt, um die Richtung von $\vec{B}$ vollständig zu bestimmen, bei Quasikristallen bedarf es $D - 1$ Bedingungen, wobei D die Dimension des Hyperraums ist. Der Absolutbetrag des Burgersvektors läßt sich mit dieser Methode *nicht* bestimmen.

Ein Ersetzen von $\vec{G} \cdot \vec{B} = 0$ durch $\vec{g}_{\parallel} \cdot \vec{b}_{\parallel} = 0$, wie verschiedentlich praktiziert [56, 57, 296, 313], ist unzulässig und führt auf Widersprüche. Das Argument [296], daß für die experimentell verwendeten Abbildungsvektoren $\vec{G}$ der Anteil im Orthogonalraum $\vec{g}_{\perp}$ relativ klein und deshalb $\vec{g}_{\perp} \cdot \vec{b}_{\perp} \simeq 0$ ist, überzeugt insofern nicht, als die Länge von $\vec{b}_{\perp}$ per se nicht bekannt ist und sogar einiges dafür spricht, daß $\vec{b}_{\perp}$ relativ groß sein sollte.

Gleichung 6.5 läßt sich bei Quasikristallen aufspalten in:

$$\vec{g}_{\parallel} \cdot \vec{b}_{\parallel} + \vec{g}_{\perp} \cdot \vec{b}_{\perp} = 0. \quad (6.6)$$

Man sieht, daß bei Quasikristallen die Auslöschbedingung auf zwei verschiedene Arten erfüllt werden kann: Einmal können beide Summanden für sich zu Null werden, zum anderen kann gelten: $\vec{g}_{\parallel} \cdot \vec{b}_{\parallel} = -\vec{g}_{\perp} \cdot \vec{b}_{\perp}$. Ersterer Fall wird 'starke', letzterer 'schwache' Auslöschbedingung genannt. Für den Fall ikosaedrischer Quasikristalle konnte gezeigt werden [305, 307], daß, hat man mit dem Beugungsvektor $\vec{g}_{\parallel}$ eine Auslöschung erzielt, der Vektor $\tau\vec{g}$ nur dann ebenfalls Auslöschung hervorruft, wenn für $\vec{g}_{\parallel}$ die starke Auslöschbedingung gegolten hat. Die schwache Bedingung impliziert also die Existenz kollinearer Beugungsvektoren, von denen einer Auslöschung und der andere keine hervorruft. Dies konnte auch experimentell verifiziert werden [308, 309].

6.3 Experimentelle Versetzungsanalyse

Bisher wurden in as-cast $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$ zwei verschiedene Typen von Versetzungen identifiziert, die mit "Typ A" und "Typ B" bezeichnet wurden. Als weiterer Gitterdefekttyp treten planare Defekte auf, die von "Typ B"-Versetzungsbegrenzt werden [302, 326, 328]. In Abb. 6.2 sind alle drei Sorten von Gitterdefekten sichtbar.

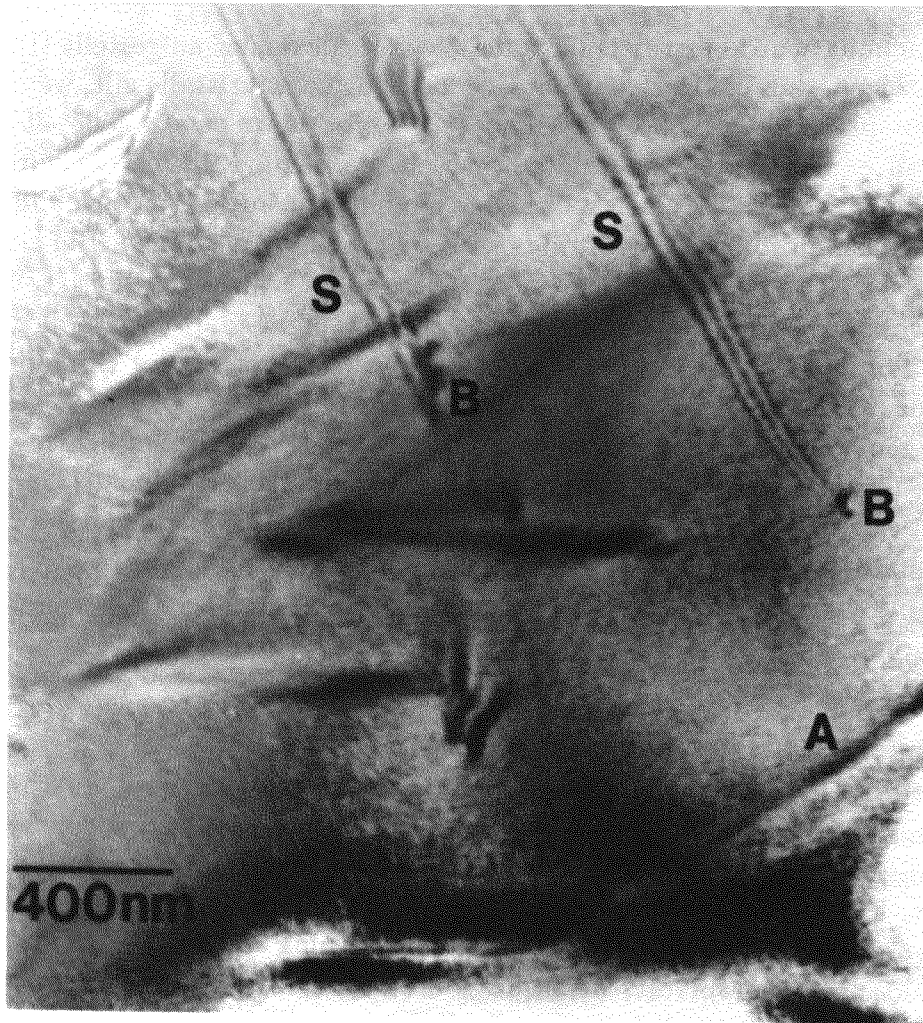


Abbildung 6.2: Hellfeldaufnahme einer as-cast $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$ -Probe: Versetzungen beider Typen (mit "A" und "B" bezeichnet) und planare Defekte ("S") sind zu sehen. Man beachte den Knick in der "Typ A"-Versetzung.

In den Grenzflächen zwischen dekadonaler Phase und kubischer Oberflächenschicht können misfit-Versetzungen existieren; sie befinden sich jedoch in der kristallinen Phase [324, 326] und sind deshalb hier nicht von Interesse. Um Verwechslungen zwischen Versetzungen in der Deckschicht und im Volumen der dekadonalen Phase auszuschließen, wurden die Proben bei niedrigen Beschleunigungsspannungen gedünnt, wodurch sich die Bildung der kristallinen Oberflächenschicht vermeiden ließ (s. Abschn. 3.1).

6.3.1 "Typ A"-Versetzungen

Kontrastexperimente mit Zweistrahleregungen an "Typ A"-Versetzungen ergaben ein Auslöschungsverhalten analog dem zu Versetzungen in kristallinen Materialien (Abb. 6.3). Die Versetzung ist unsichtbar für alle Anregungsvektoren $\vec{g} \perp [00001]$; für $\vec{g} \parallel [00001]$ ist die Versetzung am besten erkennbar. Daraus folgt für den Burgersvektor $\vec{B} = [00000n]$.

Die Periodizität entlang der $[00001]$ -Achse beträgt 0.4 nm; ein Burgersvektor dieser Länge erzeugt ein, jedenfalls für kristalline Materialien, ungewöhnlich starkes Verzerrungsfeld. Es wäre daher zu erwarten, daß die Versetzung in zwei Partialversetzungen mit der Länge 0.2 nm aufspaltet, die durch einen Stapelfehler verbunden wären [130]. Dies wurde in Zweistrahlbildern nie beobachtet. Bei hohen Stapelfehlerenergien ist die Aufspaltungsweite jedoch sehr gering, sodaß die Auflösung hierbei für eine Beobachtung der Aufspaltung nicht mehr ausreichen kann. Deshalb wurden weak-beam-Aufnahmen (s. Abschn. 3.3) angefertigt. Auch damit konnte jedoch keine Aufspaltung beobachtet werden (Abb. 6.4).

In Abb. 6.4 sichtbar sind außerdem aus vielen parallelen 'Typ A'-Versetzungen aufgebaute Strukturen, die eine Kleinwinkelkorngrenze darstellen. Dies läßt sich häufig im untersuchten Probenmaterial beobachten; Abb. 6.5 und 6.6 zeigen weitere Beispiele.

Bei diesen Aufnahmen ist die beobachtete "Linienrichtung" der Versetzung immer eine Projektion der wahren Linienrichtung $\vec{l}$ entlang der Beobachtungsrichtung. Durch Aufnahmen entlang verschiedener, möglichst gut definierter Richtungen läßt sich $\vec{l}$ jedoch bestimmen [115, 116]. Dazu wurden einzelne Versetzungen (die nicht Bestandteil einer Kleinwinkelkorngrenze waren) in oder nahe mehrerer Zonenachsen im Hellfeldmodus abgebildet (Abb. 6.7). Deutlich bevorzugte Linienrichtung war dabei (bis auf wenige Grad) entlang von zweizähligen $[001\bar{1}0]$ -Achsen. Selten und meist in der Nähe von Korngrenzen traten auch größere Abweichungen und teilweise auch gekrümmte Versetzungen (s. Abb. 6.4) auf. Auch für die Versetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen galt jedoch, daß ihre Linienrichtung bevorzugt senkrecht zur zehnzähligen Achse verlief.

6.3.2 "Typ B"-Versetzungen

Die Durchführung von Kontrastexperimenten für die "Typ B"-Versetzungen ergab eine Auslöschung für $\vec{g} \parallel [00001]$. Weitere Auslöschungen konnten nicht nachgewiesen werden. Insbesondere konnte keine 'schwache' Auslöschbedingung, wie sie etwa in ikosaedrischem Al-Cu-Fe [309] oder Al-Pd-Mn [308] nachgewiesen wurden, beobachtet werden.

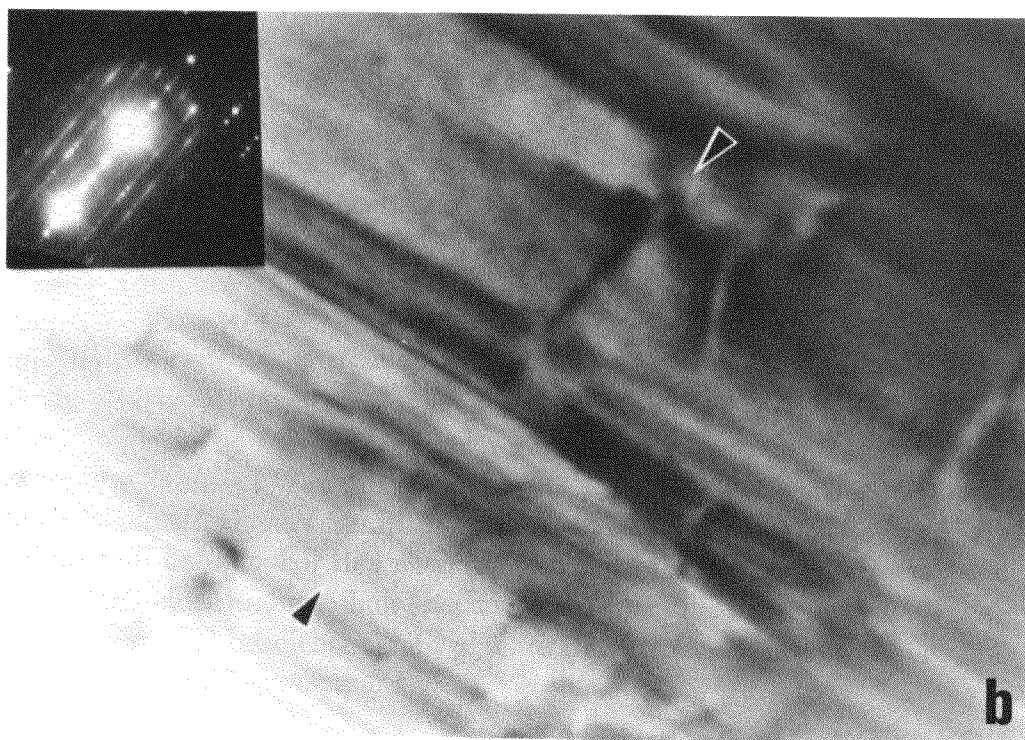
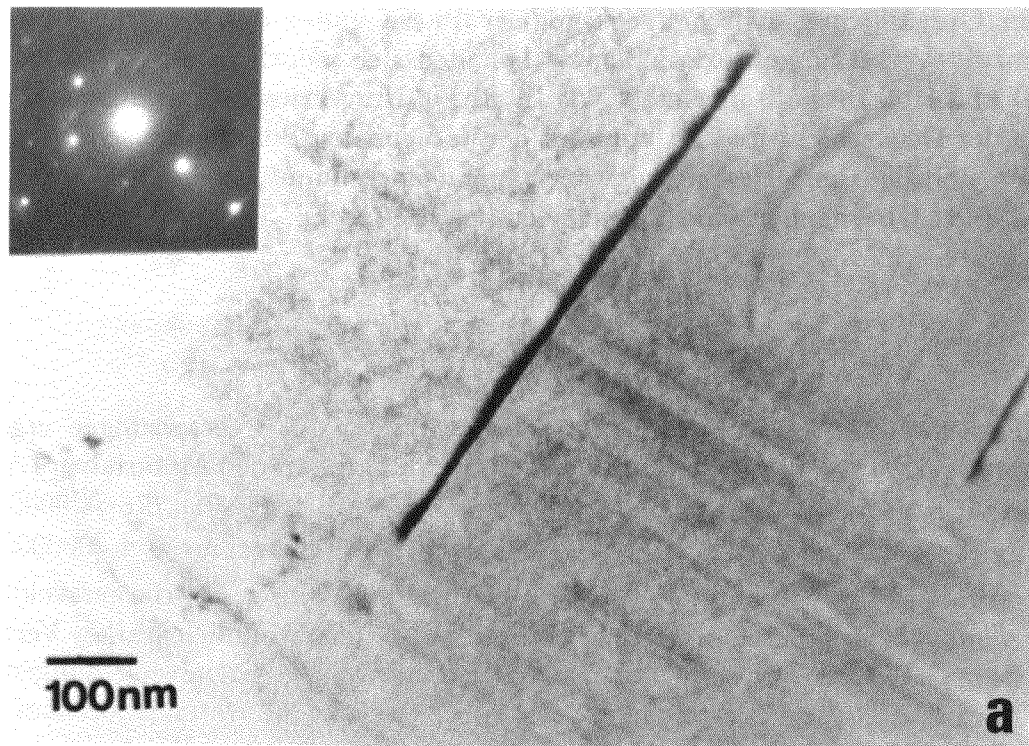




Abbildung 6.3: Versetzungsanalyse einer 'Typ A'-Versetzung im Hellfeldmodus. Abb. (a) zeigt die Versetzung mit $\vec{g} = [00001]$ in Kontrast, Abb. (b) und (c) mit $\vec{g} = [10\bar{1}\bar{1}0]$ bzw. $\vec{g} = [01\bar{2}20]$ (bis auf einen unwesentlichen Restkontrast) ausgelöscht. Die Abbildungsbedingungen sind durch die gezeigten Beugungsbilder dokumentiert. Die Blickrichtung ist etwa entlang einer $[1\bar{2}100]$ -, $[001\bar{1}0]$ - bzw. $[1\bar{2}100]$ -Achse in (a), (b) bzw. (c).

6.4 Diskussion

Aufgrund der bestimmten Linien- und Burgersvektorrichtungen handelt es sich bei den 'Typ A'-Versetzen um Stufenversetzungen. Reine 'Typ A'-Schraubenversetzungen konnten nicht beobachtet werden. In Al-Co-Ni treten interessanterweise jedoch beide Arten von 'Typ A'-Versetzen auf [330], obwohl die Struktur der beiden Phasen isotyp ist [274]. In dekadonalem Al-Co-Fe sind alle 'Typ A'-Versetzen Schraubenversetzungen [330].

Die Länge des Burgersvektors einer vollständigen (nicht aufgespaltenen) 'Typ A'-Versetzung hätte mit 0.4 nm einen für Versetzungen ungewöhnlich großen Wert. Man könnte also annehmen, daß die Versetzung lieber in zwei Partialversetzungen aufspaltet, die dann durch einen Stapelfehler miteinander verbunden sein müßten. Eine derartige Aufspaltung konnte jedoch auch in weak-beam Aufnahmen nicht beobachtet werden, was als Indiz dafür gewertet werden könnte, daß der durch eine solche Dissoziation erzeugte Stapelfehler energetisch sehr ungünstig wäre. Dagegen behaupteten Yan et al. [314] aufgrund von Experimenten mit konvergenter Elektronenbeugung, daß in Al-Co-Ni Versetzungen mit $\vec{b} = 3/4(00001)$ existieren (bei einer behaupteten Periodizität von 0.8 nm), zeigten aber keine Bilder mit aufgespaltenen Versetzungen und Stapelfehlern.

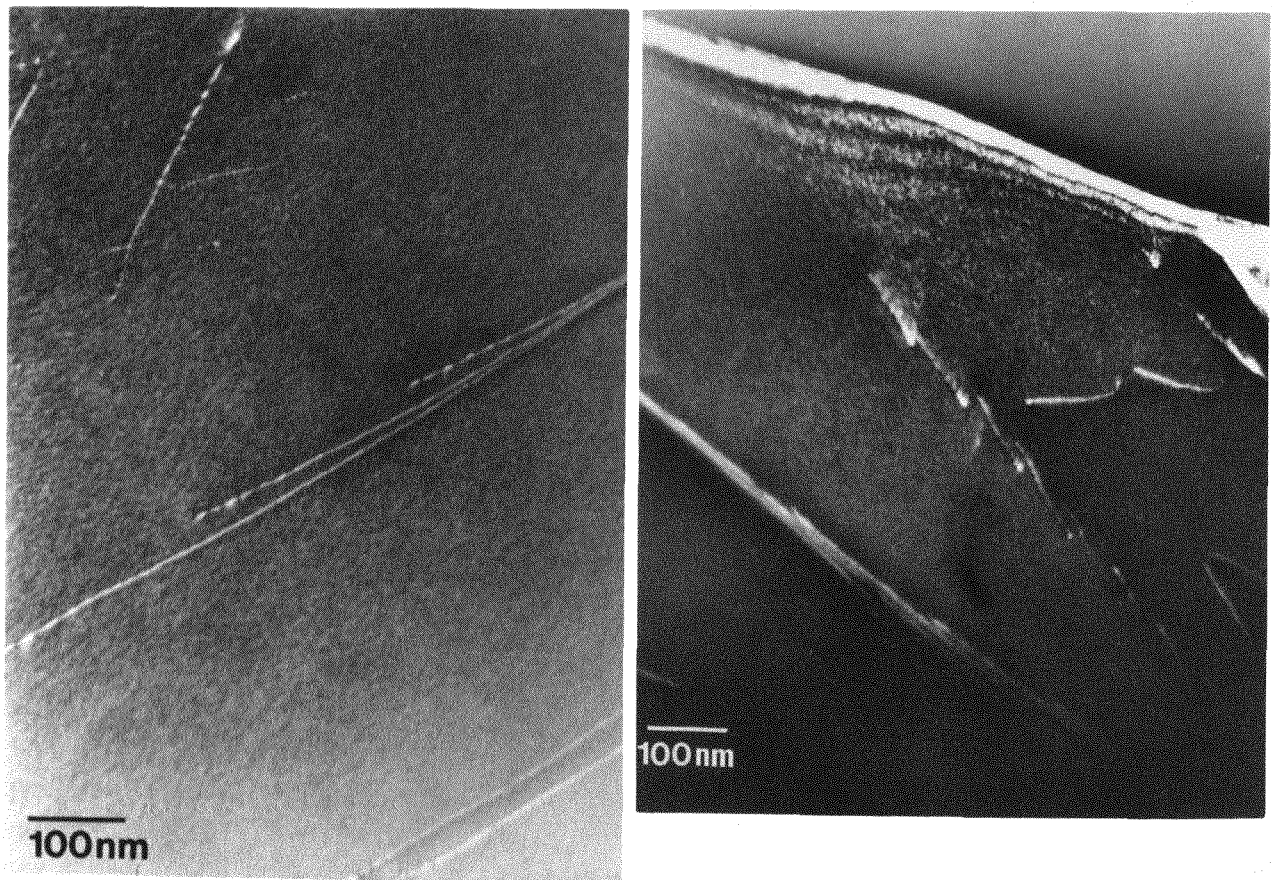


Abbildung 6.4: 'Typ A'-Versetzungen, mit der weak-beam-Technik mit $\vec{g} \parallel [00001]$ aufgenommen.

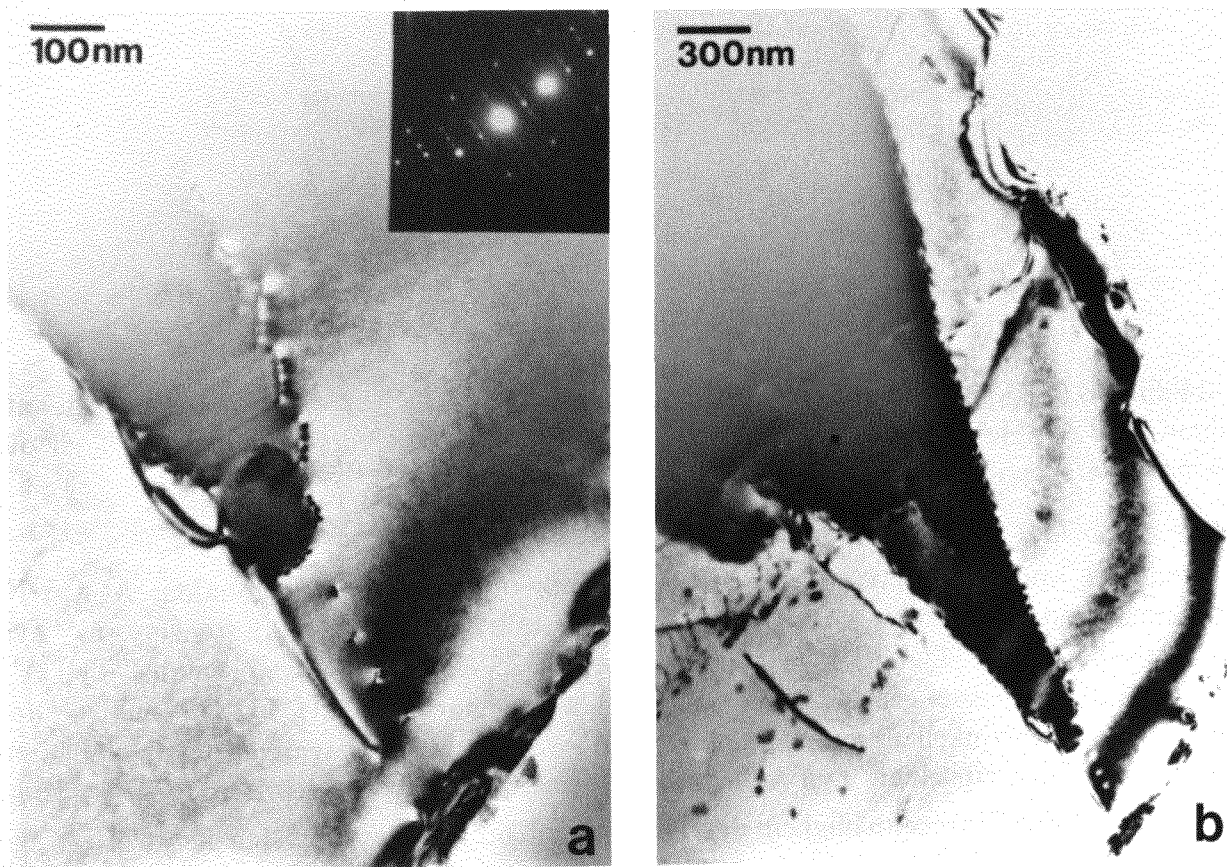


Abbildung 6.5: Kleinwinkelkorngrenze in $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, aus "Typ A"-Versetzungen aufgebaut und im Hellfeldmodus abgebildet. Die Abbildungsbedingungen wurden so gewählt, daß der mittlere Bereich abbeugt und deshalb an der Kleinwinkelkorngrenze ein Kontrastumschlag von dunkel nach hell erfolgt. Abb. (a) zeigt eine Ausschnittvergrößerung von (b); dort ist erkennbar ist, welche Ausdehnungen solche Korngrenzen haben können.

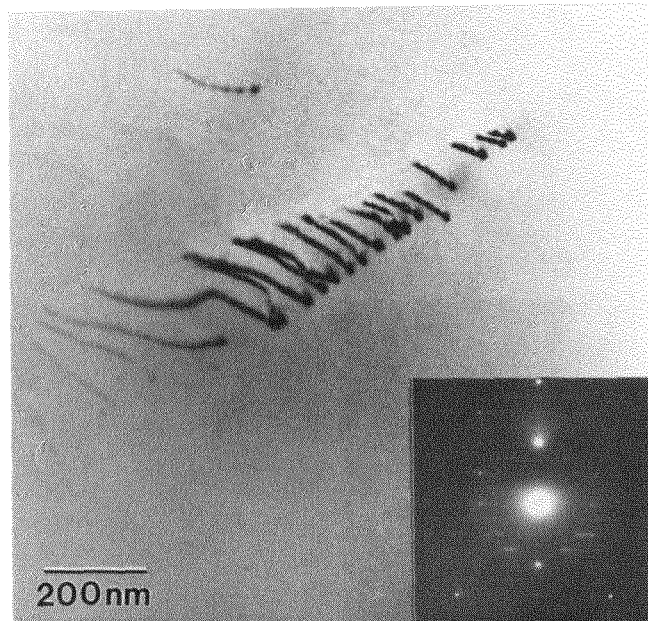


Abbildung 6.6: Kleinwinkelkorngrenze in $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$, aus "Typ A"- Versetzungen aufgebaut und im Hellfeldmodus abgebildet. An der Länge der Versetzungen läßt sich die Keilform der Probe gut ablesen.

Von Yan und Wang [313] wurden Kleinwinkelkorngrenzen in dekadonalem Al-Co-Ni untersucht und in drei verschiedene Gruppen unterteilt: Kleinwinkelkorngrenzen aus 'Typ A'-Schrauben-, aus 'Typ A'-Stufenversetzungen und Versetzungsnetzwerke aus 'Typ A'- und 'Typ B'-Versetzungen. In Al-Co-Cu(-Si) wurde nur der erste Fall beobachtet; das Fehlen von Kleinwinkelkorngrenzen aus 'Typ A'-Schraubenversetzungen entspricht dem erwähnten Fehlen einzelner 'Typ A'-Schraubenversetzungen in den Körnern.

Aufgrund der Unregelmäßigkeit der Kleinwinkelkorngrenzen läßt sich keine Aussage über die räumliche Abfolge der Versetzungen treffen; die Theorie von Hatwalne et al. [107], der zufolge die Abstände zwischen den Einzelversetzungen einer Kleinwinkelkorngrenze einer quasiperiodischen Sequenz folgen, läßt sich nicht bestätigen. Zur Überprüfung derartiger Theorien würden Proben benötigt, bei der die Kleinwinkelkorngrenzen durch Deformation eines homogenen Ein-Quasikristalls unter genau definierten Bedingungen erzeugt worden wären. Ob dieser Mechanismus der Versetzungserzeugung durch mechanischen Einfluß in Quasikristallen überhaupt möglich ist, ist jedoch noch nicht geklärt, sondern aktueller Gegenstand des Interesses [306].

Während von theoretischer Seite her Konsens darüber besteht, daß eine Versetzung in einem Quasikristall immer von einem nicht vernachlässigbaren phasonischen Verzerrungsfeld begleitet wird und eine sinnvolle Versetzungsanalyse deshalb nur im höherdimensionalen Hyperraum möglich ist [109, 152, 154, 155, 180, 181, 220, 260, 307], gibt es eine Reihe von experimentellen Arbeiten, die dies nicht berücksichtigen [56, 57, 296, 313]. In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, eine vollständige Burgervektoranalyse der 'Typ B'-

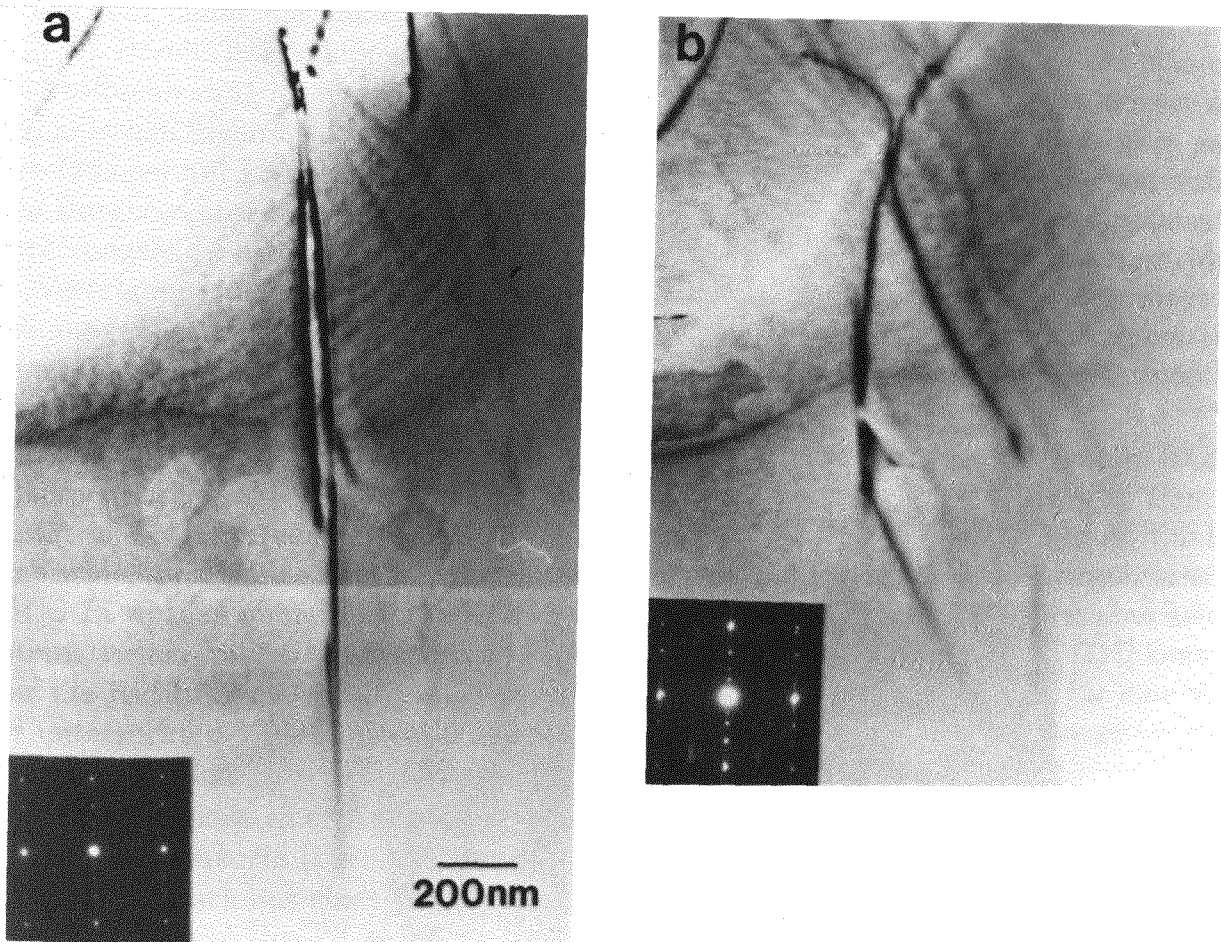


Abbildung 6.7: Eine Versetzungsanordnung entlang (a) der $[1\bar{2}100]$ und (b) der $[010\bar{1}1]$ -Zonenachse aufgenommen. Zwischen beiden Aufnahmen wurde um 60° um die zweizählige Achse senkrecht im Bild gekippt. In (a) ist gut zu erkennen, daß alle Versetzungen in der (00001) -Ebene liegen. Aus der Schrägansicht in (b) läßt sich die Linienrichtung ableiten, die parallel zu $[001\bar{1}0]$ -Achsen verläuft.

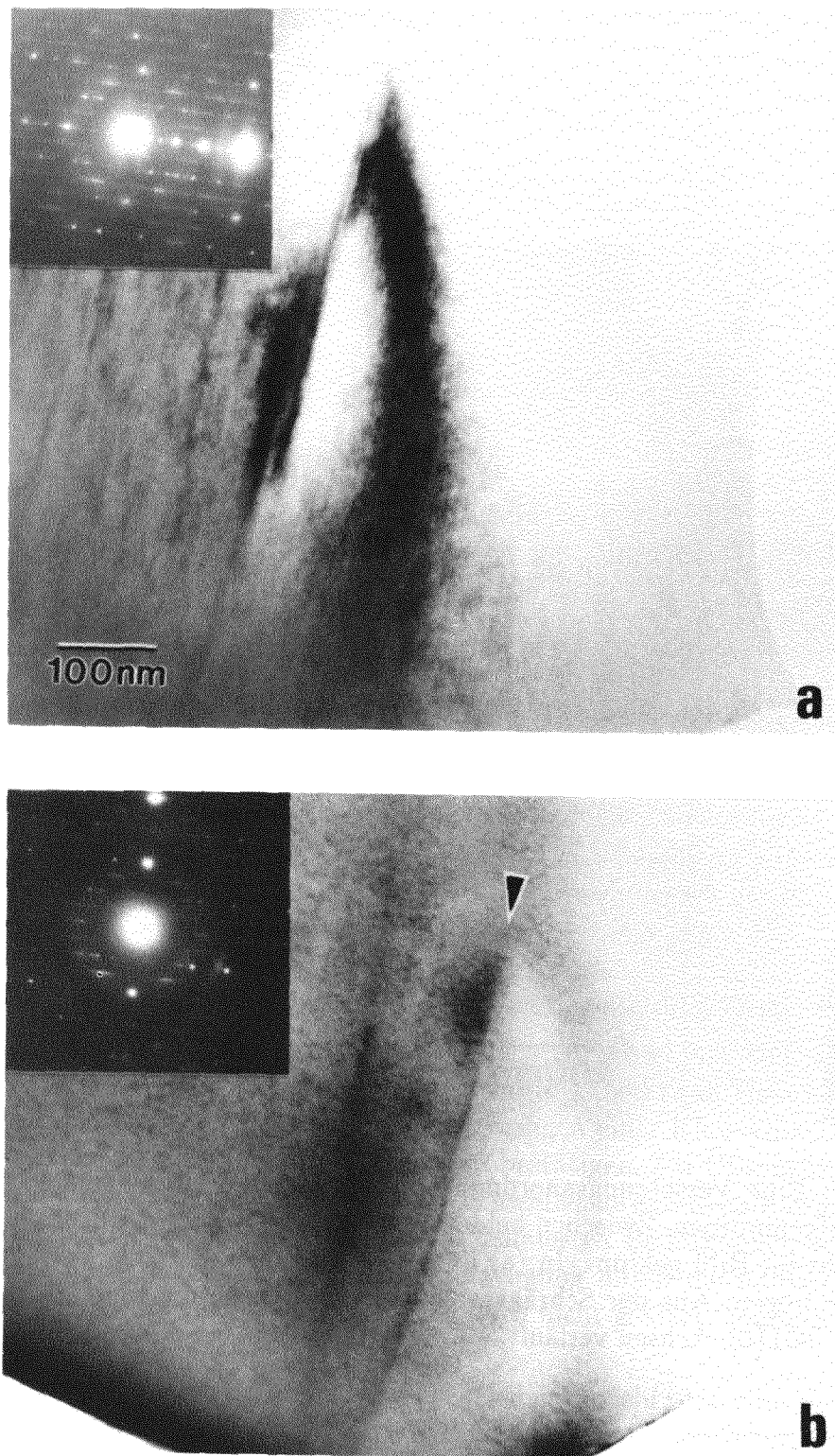


Abbildung 6.8: Versetzungsanalyse einer "Typ B"-Versetzung. Abb. (a) zeigt die Versetzung mit $\vec{g} = [0\bar{1}220]$ in Kontrast, Abb. (b) mit $\vec{g} = [00002]$ ausgelöscht. Die Blickrichtung ist beide Male etwa entlang einer $[1\bar{2}100]$ -Achse.

Versetzungen im Hyperraum durchzuführen. Dafür konnten jedoch nie genug Auslöschbedingungen gefunden werden; insbesondere konnte nie eine 'schwache' Auslöschbedingung beobachtet werden.

Folgende Erklärungen für das Nichterfüllen der theoretisch erwarteten Auslöschbedingungen sind möglich: Einmal setzt die Annahme, daß Burgersvektor $\vec{b}$ und Verzerrungsvektorfeld $\vec{u}$ immer annähernd parallel sind, implizit voraus, daß sich das Material von den elastischen Eigenschaften her isotrop verhält; ansonsten kann es zu dem Fall kommen, daß Spannungen durch Verzerrungen entlang von "weiche" Richtungen abgebaut werden und daher die Verzerrungsvektorfelder weitaus kompliziertere Formen annehmen [77, 130]. Bereits in kristallinen Materialien kann dies dazu führen, daß es keine wohldefinierten Auslöschbedingungen mehr gibt [77]. Wie jedoch in Abschn. 7 gezeigt wird, weisen die mechanischen Eigenschaften von dekadonalem Al-Co-Cu(-Si) tatsächlich Anisotropien auf. Versetzungen mit komplizierten Versetzungsfeldern, die überhaupt nicht durch einen einfachen Burgersvektor beschreibbar sind, sind ebenfalls denkbar [155, 305, 310]. Komplizierte Verzerrungsfelder könnten durch Überlagerung und Wechselwirkung der Spannungsfelder der Versetzung und der insbesondere durch die Inhomogenitäten des Materials bedingten Spannungen entstehen. In normalkristallinen Materialien findet man ebenfalls einen sogenannten Restkontrast (die Versetzung kann unter keiner Bedingung völlig ausgelöscht werden), wenn im Versetzungskern Fremdatome eingelagert sind.

Bisher ist eine komplette Bestimmung der Burgersvektorrichtung im Hyperraum einzig in ikosaedrischem Al-Pd-Mn geglückt [308], das gleichzeitig eine große chemische Homogenität und strukturelle Perfektion aufweist. Dagegen konnte in ikosaedrischem Al-Cu-Fe keine widerspruchsfreie Bestimmung des Burgersvektors erfolgen [306]. In ikosaedrischem Al-Cu-Li wurden zwar Kontraste wie von Versetzungen beobachtet, es konnten aber keine systematischen Auslöschbedingungen gefunden werden [42]. Eine spätere Arbeit [317] konnte zwar die Richtung eines Burgersvektors in Al-Cu-Li bestimmen, jedoch nur für eine von vier untersuchten Versetzungen; bei den anderen drei konnte ebenfalls kein Burgersvektor angegeben werden.

Die Möglichkeit einer Aufspaltung von Versetzungen in Quasikristallen wurde bereits theoretisch untersucht [154, 220]; der dabei zwischen diesen entstehende "planare" Defekt bestünde demnach aus einer Wolke von Phasonen [154]. Da das detaillierte atomare Baupmodell der dekadonalen Phase jedoch noch nicht in allen Einzelheiten geklärt ist (s. Abschn. 2.4.1, 2.4.2 und 5), wird die Aufklärung der atomaren Struktur der planaren Defekte wohl noch einige Zeit benötigen.

Theoretisch ist es auch für eine Versetzung in einem Quasikristall möglich zu gleiten [154, 208, 220]. In Simulationen eines abgescherten Quasikristalls konnten Versetzungsentstehung und -bewegung wie in Kristallen beobachtet werden [208]. Dabei wurde jedoch offen gelassen, auf welcher Zeitskala sich diese Versetzungsbewegung beobachten läßt. Da Phasonen vermutlich sehr langsam relaxieren [193], könnte dies ein starkes Hindernis für die Versetzungsbewegung darstellen [220].

Bei normalkristallinen Materialien kann der Fall auftreten, daß die durch den Elektronenstrahl verursachte, z.T. beträchtliche [2] Erwärmung (und damit Ausdehnung) von Probenregionen zu Spannungen führt, die eine in-situ Bewegung von Versetzungen im Transmissionselektronenmikroskop zur Folge haben [205]. Eine derartige Versetzungsbe-

wegung wurde weder bei 'Typ A'– noch bei 'Typ B'– Versetzungen beobachtet. Auch bei Aufheizexperimenten an ikosaedrischem Al–Cu–Fe wurden keine Versetzungsbewegung beobachtet [306]. Andererseits sind während des Wachstums eingewachsene Versetzungen, wie sie hier vermutlich vorliegen, auch in Kristallen oftmals nicht gleitfähig, da sie nicht in einer notwendigerweise Gleitebene liegen. Daß beim Abkühlen Versetzungen im Quasikristall entstehen können, wird auch durch Simulationen eines Lennard–Jones Systems nahegelegt [180]. Darüber hinaus findet man in Halbleitern, z.B. GaAs, in denen ebenfalls eingewachsene Versetzungen beobachtet werden, daß diese kaum beweglich sind; in diesem Fall liegt die Ursache in einer Fremdatomeinlagerung im Versetzungskern. Aus der Tatsache, daß in den untersuchten Proben keine Versetzungsbewegung beobachtet wurde, läßt sich also noch nicht der Schluß ziehen, daß eine solche Versetzungsbewegung in Quasikristallen verboten oder zumindest prinzipiell stark behindert ist. Die beobachtete und für Quasikristalle allgemein typische Sprödigkeit (s. Abschn. 7) spricht aber gegen eine sehr gute Beweglichkeit der Versetzungen.

Kapitel 7

Mikromechanische Experimente an quasikristallinen Dekaprismen

Seit der Entdeckung der Quasikristalle stellt man sich die Frage, ob diese unter strukturellem Gesichtspunkt völlig neuartigen Materialien auch besondere Materialeigenschaften aufweisen. Für die ersten diesbezüglichen Messungen standen jedoch lediglich Proben zur Verfügung, in denen die Quasikristalle nur als mikrometergroße Ausscheidungen in einer Aluminiummatrix existierten; wollte man hier etwa die elektrische Leitfähigkeit der Quasikristalle bestimmen, so mußte man diese aus dem Gesamtwiderstand der Proben zurückrechnen [221]. Später konnten derartige Messungen bereits an einphasigen, aber immer noch polyquasikristallinen Proben vorgenommen werden [301]. Erst seit relativ kurzer Zeit ist es möglich, auch an perfekten Ein-Quasikristallen zu messen. Leitfähigkeitsmessungen haben bereits spektakuläre Resultate geliefert (s. Abschn. 2.4.3).

Besonders selten waren Messungen der mechanischen Eigenschaften von Quasikristallen. Bisherige Experimente beschränkten sich auf polyquasikristalline Proben [24, 72, 233, 249, 252, 280, 289, 318] und die ikosaedrische Phase in Al-Cu-Li [25, 157, 242, 246] bzw. AlCuRu [256]. Ein Gutteil dieser Arbeiten beschäftigte sich mit der Ultraschallausbreitung [25, 157, 242, 246, 289], insbesondere bei tiefen Temperaturen, und läßt folglich nur wenig Schlüsse auf die Werkstoffeigenschaften bei Zimmertemperatur zu. Mit Ausnahme einiger Arbeiten [72, 144, 145, 146, 281], die nach Abschluß der hier beschriebenen Experimente erschienen, wurden keine Ergebnisse über mechanische Eigenschaften von dekadagonalen Quasikristallen veröffentlicht.

Die durch langsames Abkühlen aus der Schmelze hergestellten dekaprimatischen Quasikristalle (s. Abschn. 4.3) hatten bereits Abmessungen, die es erlaubten, daran mikromechanische Messungen mit besonderem Augenmerk auf mögliche Anisotropieeffekte durchzuführen. Diese Experimente [303] werden in diesem Kapitel beschrieben.

7.1 Experimentelle Methoden

Unter 'mikro'mechanischen Testmethoden [30] versteht man solche, die für Tests kleiner Proben (wie in diesem Fall) bzw. kleiner Probenregionen (z.B. Ausscheidungen) geeignet sind. Diese Methoden werden oft jedoch auch für Untersuchungen an makroskopischen

Werkstücken verwendet, da sie – aufgrund der nur mikroskopisch kleinen Eindrücke – deren Funktionstüchtigkeit nicht in Frage stellen. In diesem Sinne bezeichnet man diese Verfahren als 'zerstörungsfrei'. So läßt sich die mechanische Ermüdung von Zahnrädern zeitlich verfolgen, indem immer wieder auf Zähnen eine Härtemessung durchgeführt wird. Das Zahnrad muß ausgetauscht werden, wenn die Härte einen bestimmten Erfahrungswert erreicht hat [30]. Die mit diesem Methoden zugänglichen und hier behandelten mechanischen Eigenschaften sind Mikrohärtte, Elastizitätsmodul, kritische Rißzähigkeit und abrasiver Reibungskoeffizient.

7.1.1 Vickershärtte

Zur Bestimmung der Härte H eines Materials wird ein speziell genormter Prüfkörper (**Indenter**) mit definierter Kraft F auf die Oberfläche der Probe gedrückt und dann wieder abgehoben. Ein Beispiel für ein kommerziell erhältliches Mikrohärtetestgerät zeigt Abb. 7.1. Die Größe des durch plastische Verformung entstandenen Eindrucks wird mit einem Mikroskop ausgemessen. Die **Härte** ist definiert durch:

$$H = F/S. \quad (7.1)$$

Hier ist S jedoch nicht die Querschnittsfläche des Eindrucks, sondern dessen Oberfläche. Allgemein gebräuchlich sind für Mikrohärtetests zwei verschiedene, von Vickers bzw. Knoop genormte Diamant-Eindringkörper (ersterer s. Abb. 7.2). Während die Knoop-Form raufenförmige Eindrücke mit einem Seitenverhältnis von 1:7.11 hinterläßt, deren lange Diagonale man sehr gut ausmessen kann, ist der Querschnitt des Vickers-Diamanten quadratisch und die Spannungsverteilung im getesteten Material daher etwas homogener. Die unterschiedlichen Diamanten können auch zu geringfügig unterschiedlichen Meßwerten führen. Im Vickers-Fall berechnet sich die Oberfläche des Eindrucks aus der gemessenen Halbdiaagonalen a^* zu: $S = (2a^*)^2 / \cos 22^\circ$ [30]. Oft wird die gemessene Vickershärtte in der Form $HV_x = y$ dargestellt, was bedeutet, daß bei einem Auflagegewicht von x Gramm eine Härte von y kg/mm² gemessen wurde. Die Angabe des Prüfgewichtes ist deshalb notwendig, weil gerade bei kleinen Gewichten die Mikrohärtte noch eine deutliche Abhängigkeit von ihr hat. Voraussetzungen für reproduzierbare Mikrohärttemessungen ist eine glatt polierte Oberfläche, die genau senkrecht zur Indenterachse orientiert sein muß.

Das theoretische Verständnis der beim Härteeindruck ablaufenden mikroskopischen Prozesse ist noch sehr unvollständig, da ein analytischer Zugang nicht möglich ist und Simulationen äußerst aufwendig sind [127].

Für die Härtemessungen wurden mehrere Serien von jeweils etwa 10 Härteeindrücken auf verschiedenen Dekaprismen durchgeführt. Verwendet wurde hierzu ein herkömmlicher Vickers-Indenter vom Typ Leitz Durimet. Die Härteeindrücke wurden im Licht- und im Rasterelektronenmikroskop ausgewertet.

Für die Messungen wurden die dekadagonalen Nadeln in Zweikomponentenkleber (Araldit F) eingebettet. Härtemessungen wurden sowohl an unbehandelten wie auch an polierten Seitenflächen der Dekaprismen ausgeführt. In beiden Fällen wurden die Vickerseindrücke so angeordnet, daß eine der Diagonalen parallel zur zehnzähligen Achse des Quasikristalls orientiert war. Da die Nadeln keine planen, sondern muschelförmige Bruchflächen senkrecht

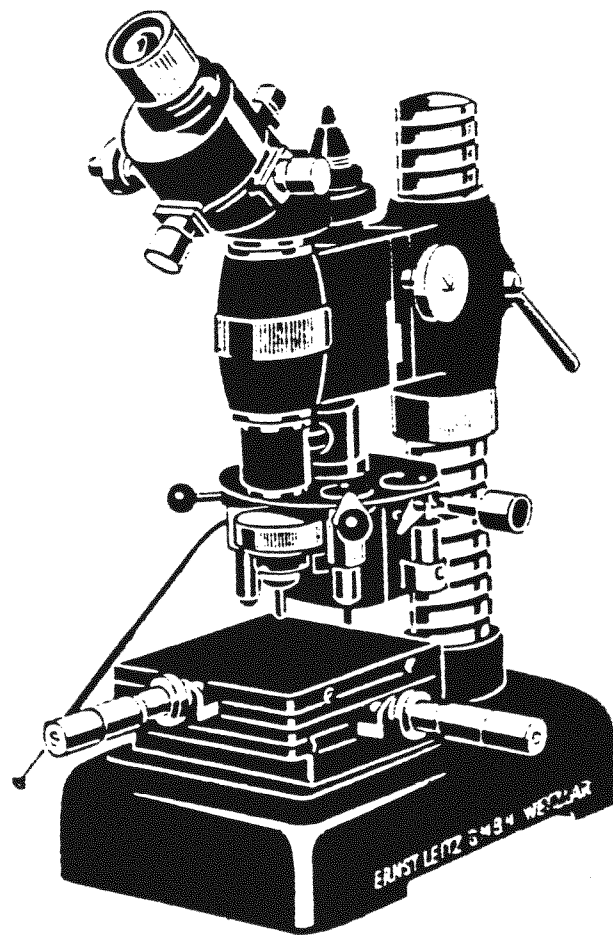


Abbildung 7.1: Mikrohärteprüfer 'Durimet' der Firma Leitz (aus [30]).

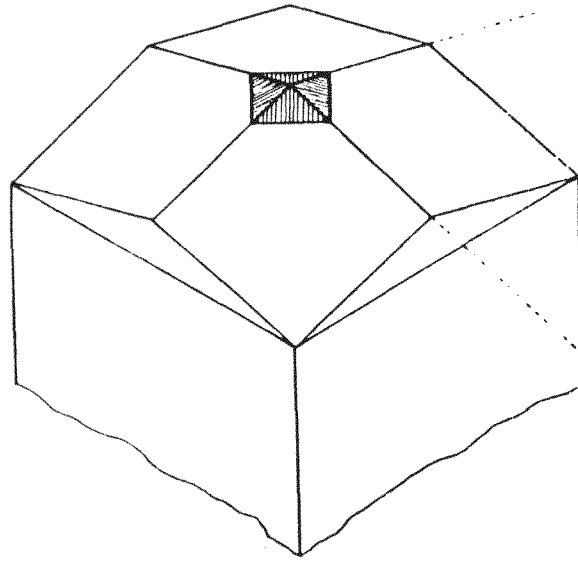


Abbildung 7.2: Formen der Diamant-Prüfkörper nach Vickers (aus [30]).

zur dekadagonalen Achse aufwiesen, mußten die Querschnittsflächen immer für die Härtemessungen poliert werden.

7.1.2 Messung des Elastizitätsmoduls

Betrachtet man einen Stab mit der Länge l und der Querschnittsfläche A , an dessen einem Ende eine Kraft F parallel zur Stabachse angreift, so wirkt auf den Querschnitt die **Spannung** $\sigma = F/A$. Sie führt zu einer Dehnung (oder Kompression) des Stabes um δl ; $\epsilon = \delta l/l$ nennt man dann die **relative Längenänderung**. Analog zum Hooke'schen Gesetz findet man für kleine Verformungen ohne plastischen Anteil einen linearen Zusammenhang zwischen σ und ϵ [131]:

$$\sigma = E\epsilon. \quad (7.2)$$

Die Proportionalitätskonstante E heißt **Elastizitätsmodul** und wird in Einheiten von Pascal gemessen. Im Gegensatz zu den anderen in diesem Abschnitt behandelten Meßgrößen, die von der Werkstoffkunde zur Probencharakterisierung eingeführt wurden, handelt es sich beim Elastizitätsmodul um eine echte physikalische Größe.

Gleichung 7.2 wurde bisher nur für einen sehr einfachen und speziellen Fall (Dehnung entlang einer Achse) hergeleitet. F kann jedoch auch Komponenten haben, die tangential an der Fläche A angreifen, d.h. es treten auch Schubspannungen auf. Im allgemeinsten Fall [172, 263] ist Gleichung 7.2 durch:

$$\sigma_{ij} = E_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (7.3)$$

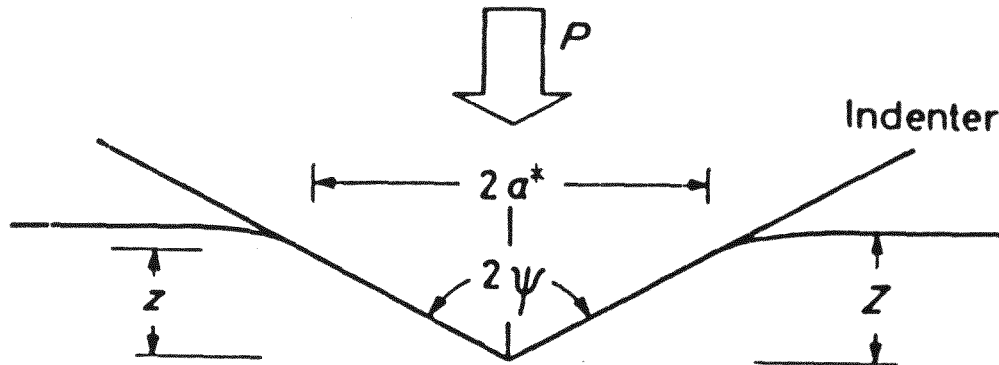


Abbildung 7.3: Seitenansicht des Vickerseindrucks; ψ ist der halbe Öffnungswinkel des Indenters, γ ist definiert als $\gamma = z/Z$ (aus [177]).

zu ersetzen, wobei σ und ϵ zu Tensoren 2. Stufe, E zu einem Tensor 4. Stufe wird. ϵ heißt dann Verzerrungstensor. Experimentell beschränkt man sich jedoch meist auf Gleichung 7.2.

Normalerweise mißt man das Elastizitätsmodul in Zug- und Druckexperimenten, d.h. durch einen direkten Test von Gleichung 7.2. Interessanterweise gibt es jedoch auch eine Möglichkeit, E aus der genauen Vermessung des Mikrohärteeindrucks zu bestimmen. Wie man sich leicht vorstellen kann, federt eine elastische Probe nach dem Abheben des Prüfdiamanten etwas zurück und führt zu einer teilweisen Erholung des Materials. (Im Extremfall von Gummi wäre überhaupt kein Eindruck erkennbar.) Lawn und Howes [177] haben nun gezeigt, daß das 'Zurückfedern' bei Verwendung eines Vickers-Indenters hauptsächlich entlang der Tiefe des Eindrucks erfolgt; die Länge der Diagonalen verändert sich dagegen nur unbedeutend. (Das ist natürlich Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Härtewerten.) Mißt man die Tiefe d des Härteeindrucks nach dem Entlasten des Materials, kann dessen Elastizitätsmodul nach folgender semiempirischer Formel berechnet werden [177]:

$$H/E = -[2(1 - \nu^2)\gamma^2 \cot \psi]^{-1}(d/a^*)^2 + \cot \psi/(2 - 2\nu^2). \quad (7.4)$$

Dabei ist a^* wieder die Halbdigonale des Vickerseindrucks, γ ein geometrischer Faktor, der die Schärfe der Kanten des Indentereindrucks charakterisiert (s. Abb. 7.3) und ψ der halbe Öffnungswinkel des Diamanten. Bei Verwendung des Vickers-Indenters ist $\psi = 74.05^\circ$. ν ist das **Poisson-Verhältnis**, auch Querkontraktionszahl genannt, das angibt, um wieviel eine Probe dünner wird, wenn man sie dehnt. Bei Dehnung einer isotropen Probe entlang der z -Achse erhält man $\nu = -\epsilon_{xx}/\epsilon_{zz}$ [172]. Im idealen isotropen Festkörper ist $\nu = 0.25$; genauere Rechnungen und Experimente ergeben jedoch materialabhängige Werte, die typischerweise um zwischen 0.25 und 0.3 liegen.

Die Tiefe des Eindrucks läßt sich dadurch bestimmen, daß die Probe im Mikroskop um eine der Diagonalen des Härteeindrucks gedreht wird. d kann dann aus der Länge der scheinbaren Halbdagonalen a_1^* und a_2^* senkrecht zur Kippachse (s. Abb. 7.4) aus folgender, rein geometrischen Formel berechnet werden [177]:

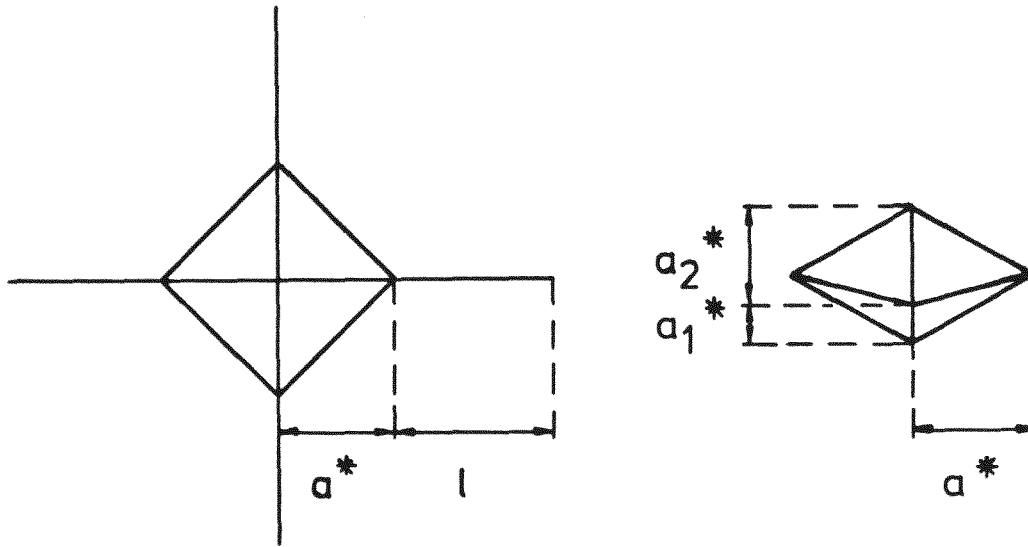


Abbildung 7.4: Schemazeichnung der Geometrie beim Vickerseindruck einmal im Fall der Probenoberfläche senkrecht zur Blickrichtung (links) und für eine leicht um die Horizontale gekippte Probe (nach [177]). Links sind außerdem noch Risse der Länge l , die von den Ecken des Eindrucks ausgehen, eingezeichnet.

$$d/a^* = [(a_2^* - a_1^*)/2a^*] / \{1 - [(a_1^* + a_2^*)/2a^*]^2\}^{1/2}. \quad (7.5)$$

7.1.3 Messung der kritischen Rißzähigkeit

Bekanntlich reagieren Materialien bei höheren Spannungen nicht mehr rein elastisch, sondern zeigen auch plastische (irreversible) Verformungen; im Extremfall kommt es zum Bruch. Um die Tendenz eines Materials zum Bruchverhalten, die Sprödigkeit, zu charakterisieren, hat man die **kritische Rißzähigkeit** eingeführt. Zu ihrer Bestimmung wird an eine eingekerbte Probe mit Rißtiefe b eine Spannung σ angelegt. Je nach Richtung von b und σ unterscheidet man drei verschiedene Versuchstypen oder Moden (Abb. 7.5). Man mißt dann die Spannung σ_c , bei der Rißpropagation (d.h. Sprödbbruch) einsetzt. Die kritische Rißzähigkeit für die Mode I ist dann definiert durch [131]:

$$K_{Ic} = \sigma_c \sqrt{\pi b} \quad (7.6)$$

und wird in Einheiten von $[N \cdot m^{-3/2}]$ gemessen. Entsprechend sind auch die Werte K_{IIc} und K_{IIIc} für die Moden II und III definiert, die jedoch technisch von weitaus geringerer Bedeutung sind [120].

Treten bei einer Mikrohärtemessung Risse auf, so kann aus der Rißlänge l ein Wert für K_{Ic} bestimmt werden. Man muß jedoch zwei verschiedene Fälle für die Rißbildung rund um einen Vickerseindruck unterscheiden: **Palmqvist-Risse**, die vom Rand des Eindrucks

ausgehen, und **Medianrisse**, die unter dem gesamten Eindruck hindurchlaufen (s. Abb. 7.6). Für den Fall von Palmqvist-Rissen besteht folgende empirische Beziehung zwischen K_{Ic} und der Rißlänge l [217]:

$$K_{Ic} = 0.035 \cdot (a^*/\sqrt{l})(H/E)^{-0.4}\Phi^{-0.6}H, \quad (7.7)$$

wobei $\Phi = H/\sigma_y \simeq 3$ der 'constraint factor' ist. (σ_y ist die Fließspannung (s. unten).) Für median cracks erhält man dagegen [217]:

$$K_{Ic} = 0.129 \cdot (a^{*2}/\sqrt{c^3})(H/E)^{-0.4}\Phi^{-0.6}H. \quad (7.8)$$

7.1.4 Messung des abrasiven Reibungskoeffizienten

Für viele technischen Anwendungen ist das Verschleißverhalten eines Materials von größter Bedeutung. Eines der Verfahren, um diesbezügliche Informationen zu erhalten, ist die metallographische Ritzmethode [218, 249]. Dabei wird wieder ein (jetzt tetraedrischer) Diamant auf das Probenstück mit definierter Kraft F_N aufgedrückt, dann aber mit konstanter Geschwindigkeit über die Oberfläche gezogen (s. Abb. 7.7). Der dabei entstehende Kratzer, die Ritzspur, kann dann einmal qualitativ auf die Art des Verschleißmechanismus untersucht werden: Wird das Material durch Scherung zu beiden Seiten hin weggedrückt, wobei es dort Wülste bildet, spricht man von Pflügen; Materialabtrag tritt hierbei nicht auf. Wird dagegen Material durch den Schervorgang abgelöst, nennt man dies Spanen. Beim Mikrobrennen wird das Material durch Sprödbbruch abgetrennt. Pflügen ist demnach mit einer Verformung der Probe verbunden, im Gegensatz dazu tritt beim Spanen kaum plastische Deformation auf. Quantitativ kann aber auch die zum Ritzen notwendige Tangentialkraft F_T gemessen werden. Das Material wird dann charakterisiert durch den **abrasiven Reibungskoeffizienten** μ_{ab} , der definiert ist [218] als:

$$\mu_{ab} = F_T/F_N. \quad (7.9)$$

Der adhäsive Anteil von F_T ist vernachlässigbar; es handelt sich um eine echte Reibungskraft [249].

Bei unseren, mit M. Schandl am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft der Universität Bochum durchgeführten Versuchen wurde die Diamantnadel mit $F_N = 1$ N und $v = 1.8$ $\mu\text{m}/\text{sec}$ über die Probenoberfläche gezogen. Die Ritzspuren wurden danach im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Aus der Breite der Ritzfurche läßt sich auch die Fließspannung des Materials bestimmen [167]. Dazu nimmt man näherungsweise an, daß nur die dreieckige Frontfläche des Ritzdiamanten die Kräfte auf die Probe überträgt. Das zum Ritzen benötigte F_T ist dann immer so groß, daß die Frontfläche auf die Probe eine Spannung ausübt, die gerade ausreicht, damit das Material seitlich 'wegfließt'. Diese Spannung heißt **Fließspannung** σ_y (*engl.* yield stress). σ_y ist nun der Quotient aus der senkrecht zur Frontfläche wirkenden Kraftkomponente F_{gN} und der Berührungsfläche A_W :

$$\sigma_y = F_{gN}/A_W \quad (7.10)$$

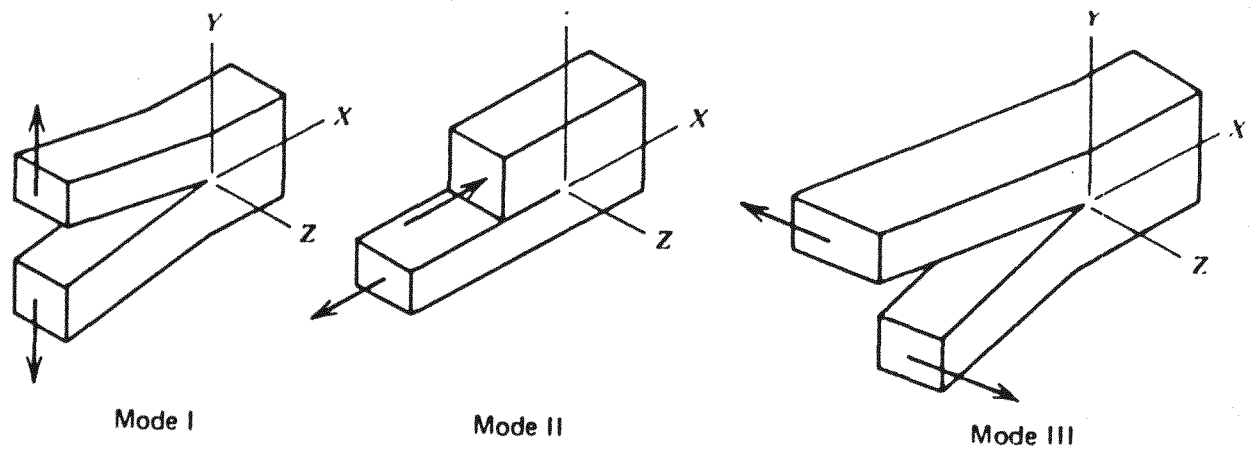


Abbildung 7.5: Die Geometrien der drei Hauptbeanspruchungsfälle bei der Ripropagation (aus [120]).

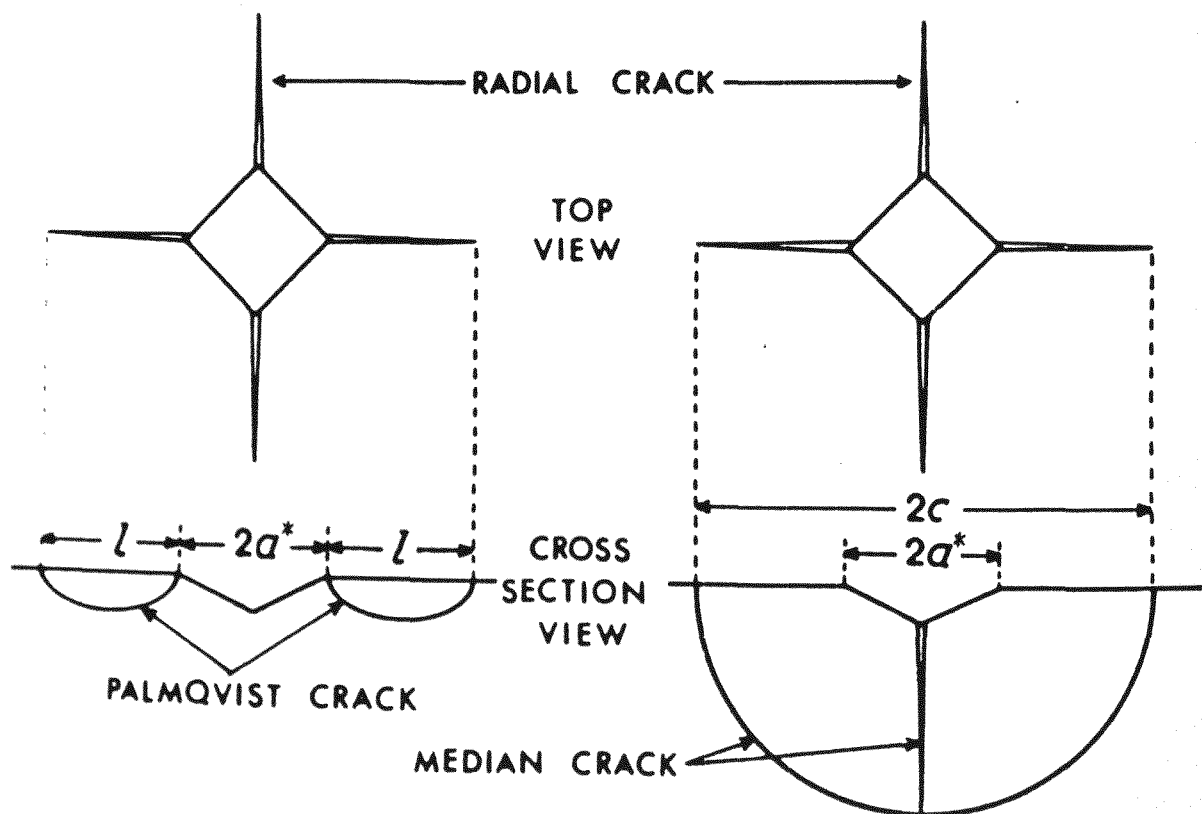


Abbildung 7.6: Schemazeichnung der Rigeometrien für Palmqvist und Medianrisse (nach [216]).

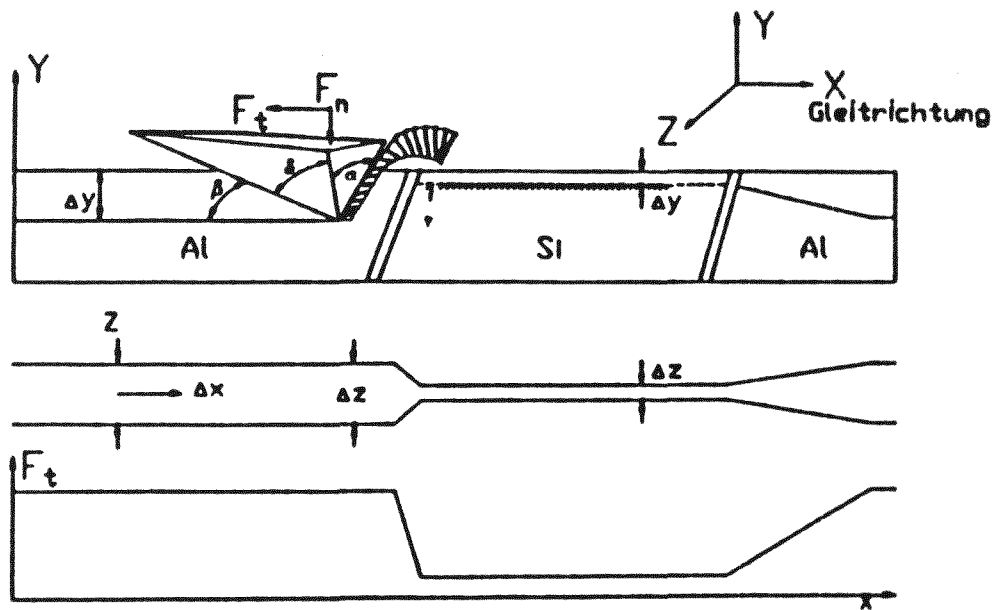


Abbildung 7.7: Schemazeichnung des Ritzversuchs (aus [218]). Der Einfluß des Materials auf das Aussehen der Ritzspur wird hier anhand eines Gefüges aus einem weichen, duktilen Material (Al) und einem harten, spröden (Si) dargestellt. Die Geometrieparameter des tetraedrischen Diamanten waren bei unseren Versuchen $\alpha = 115^\circ$, $\beta = 5.3^\circ$ und $\delta = 90^\circ$. Der Ritzkörper wird an einem Schlitten über die Probe geführt; die Meßwerte $F_T(x)$ werden über einen PC ausgelesen.

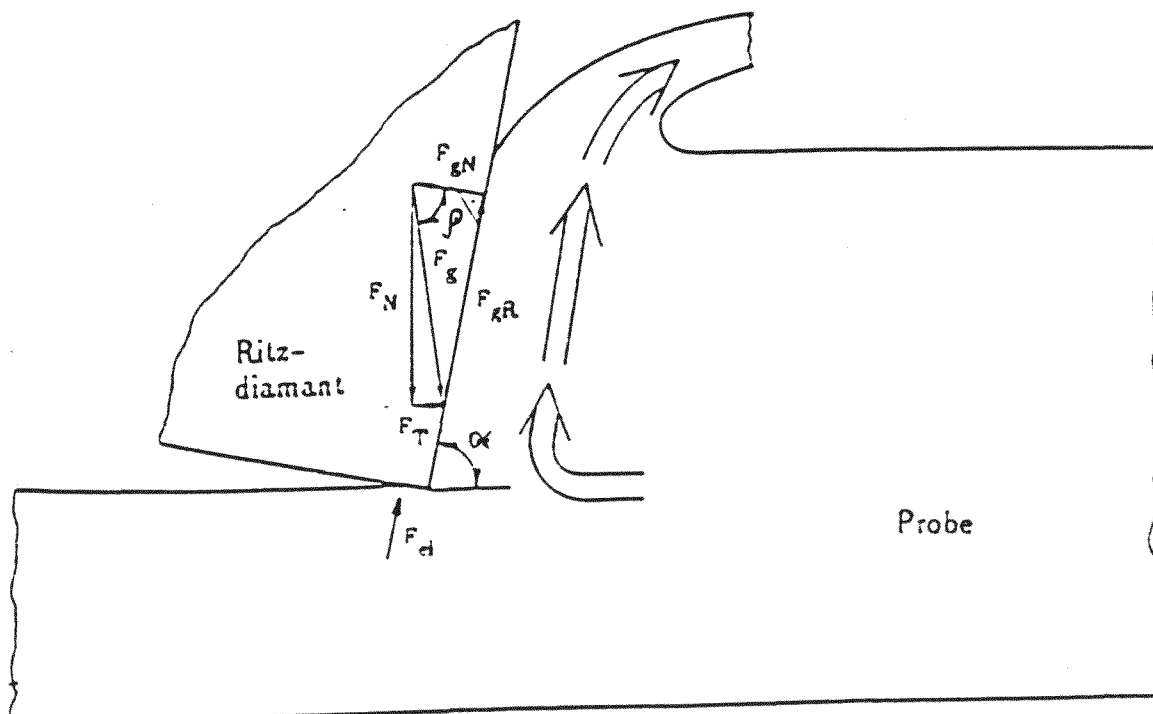


Abbildung 7.8: Schema der beim Pflügen wirkenden Kräfte (aus [249]).

Mit dem in Abb. 7.7 definierten Winkel α ergibt sich:

$$A_W = b^2/4 \tan(\alpha/2). \quad (7.11)$$

Wie aus Abb. 7.8 ersichtlich, gilt:

$$F_{gN} = F_g \cos \rho = \sqrt{F_T^2 + F_N^2} \cos \rho. \quad (7.12)$$

Setzt man Gleichung 7.11 und 7.12 in Gleichung 7.10 ein, erhält man:

$$\sigma_y = (4\sqrt{F_N^2 + F_T^2} \cos \rho \tan(\alpha/2))/b^2, \quad (7.13)$$

Der Winkel ρ ergibt sich wieder aus Abb. 7.8:

$$\rho = 180^\circ - \delta - \beta - \arctan(F_T/F_N). \quad (7.14)$$

Bei variierendem F_T und b kann auch eine räumliche Variation von σ_y gemessen werden, die etwa bei einem Zug-und-Druck-Experiment nicht zugänglich ist.

7.2 Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden werden die mit den gerade beschriebenen Methoden erzielten Ergebnisse [303] vorgestellt. Es handelt sich um die bisher einzigen mechanischen Messungen an dekadagonalen Ein-Quasikristallen überhaupt.

7.2.1 Härte

Die optische Auswertung der Vickers-Eindrücke auf polierten Oberflächen für verschiedene Belastungen F ergab folgende Ergebnisse:

F [N]	$H_{ }$ [GPa]	$H_{\perp}$ [GPa]
0.25	12.28	9.53
2	9.8	9.4

$H_{||}$ und $H_{\perp}$ sind dabei die Werte von Messungen, bei denen die Indenterachse parallel bzw. senkrecht zur zehnzähligen Achse des Quasikristalls orientiert war. Da die Nadeln für die Härtemessungen eingebettet werden mußten, konnten $H_{||}$ und $H_{\perp}$ allerdings nie an der gleichen Probe gemessen werden. Die Härtewerte streuten mit einer Standardabweichung von $S = 0.15$ GPa. Die Härte, die auf unpolierten Oberflächen gemessen wurde, wich von der auf polierten Oberflächen nicht ab.

7.2.2 Elastizitätsmodul

Die mit einer Last von 0.5 N erzeugten Vickers-Eindrücke wurden für eine Bestimmung des Elastizitätsmoduls E nach der Methode von Lawn und Howes [177] (s. oben) verwendet. Auf diese Weise wurde ein Wert von $H/E = 0.07$ berechnet. Mit einem Wert für $H \simeq 9.5$ GPa erhält man $E \approx 140$ GPa. Aus mehreren Gründen kann dies jedoch nur als eine Abschätzung der Größenordnung angesehen werden: Zunächst ist die Methode bei so kleinen Eindrücken wie unseren und der dabei relativ großen Unschärfe der Eindrucksanten unweigerlich recht ungenau. Bhaduri und Sekhar kamen in ihrer Arbeit über Al-Cu-Li zum gleichen Schluß [24]. Dieses Problem könnte durch die Verwendung von Eindrücken, die durch größere Belastungen erzeugt wurden, umgangen werden, würden keine Risse auftreten. Bereits bei der geringen Last von 0.5 N war jedoch schon Rißbildung zu beobachten. Da dadurch die Spannungsverhältnisse geändert werden, führt dies zu Verfälschungen der gemessenen E -Werte. Andererseits waren die mit 0.25 N erzielten Eindrücke so klein und die Werte von a_1^* und a_2^* streuten so stark, daß der damit erhaltene Wert von $H/E = 0.09$ nicht als zuverlässiger als der bei 0.5 N berechnete eingestuft werden kann. Schließlich mußten, da keine experimentellen Werte für ν und γ bekannt sind, der Poisson'sche Wert $\nu = 0.25$ [263] und der von Lawn und Howes [177] bestimmte Wert von $\gamma = 0.9$ benutzt werden.

7.2.3 Kritische Rißzähigkeit

Wie bereits erwähnt, trat bei Lasten von 0.5 N oder mehr Rißbildung auf. Bei Belastungen kleiner als 2 N war die Rißlänge l (s. Abb. 7.4) immer $l < 2.5 a^*$. Daher kann davon ausgegangen werden, daß es sich um Palmqvist-Risse handelt [217]. Mit Gleichung 7.7 erhält man Werte von $K_{Ic} \approx 1$ MPa m^{1/2}. Da in Gleichung 7.7 wieder das Verhältnis H/E eingeht, pflanzt sich der dabei gemachte Fehler weiter fort, und der Wert von K_{Ic} kann ebenfalls nur als Abschätzung der Größenordnung angesehen werden. Zudem streute auch die Rißlänge l sehr stark, sogar bei Vergleich von Rissen des selben Vickers-Eindrucks.

Auf den Seitenflächen der Dekaprismen pflanzten sich Risse, die an der Ecke des Eindrucks begannen, die in Richtung der zweizähligen Achse wies, auch entlang dieser Achse fort. Risse, die von den anderen zwei Ecken ausgingen, wurden dagegen selten beobachtet. Dagegen begannen viele Risse nicht an einer Ecke, sondern an einer Kante des Eindrucks und verliefen dann in leichtem Bogen unter ungefähr 45° zur zehnzähligen Achse (s. Abb. 7.9).

Ergänzend zu diesen Untersuchungen zum Bruch- und Verformungsverhalten wurden mit einer Last von 4.9 N hergestellte Vickerseindrücke im Interferenz-Lichtmikroskop untersucht [159]: In Abb. 7.10 sind Höhenlinien zu sehen, die einer topographischen Karte entsprechen. Die Auswertung der Interferenzringe ergab, daß eine plastische Verformungszone mit einem Radius von ca. 85 μm vorliegt. Unterbrochene und unregelmäßige Interferenzringe weisen bereits auf entstehende Ausbrüche hin. Daneben ergab sich Rißbildung mit Rißlängen bis zu 1 mm. Die Untersuchungen bestätigen, daß der Quasikristall ein sprödes Verhalten, allerdings mit nachweisbaren plastischen Anteilen, aufweist.

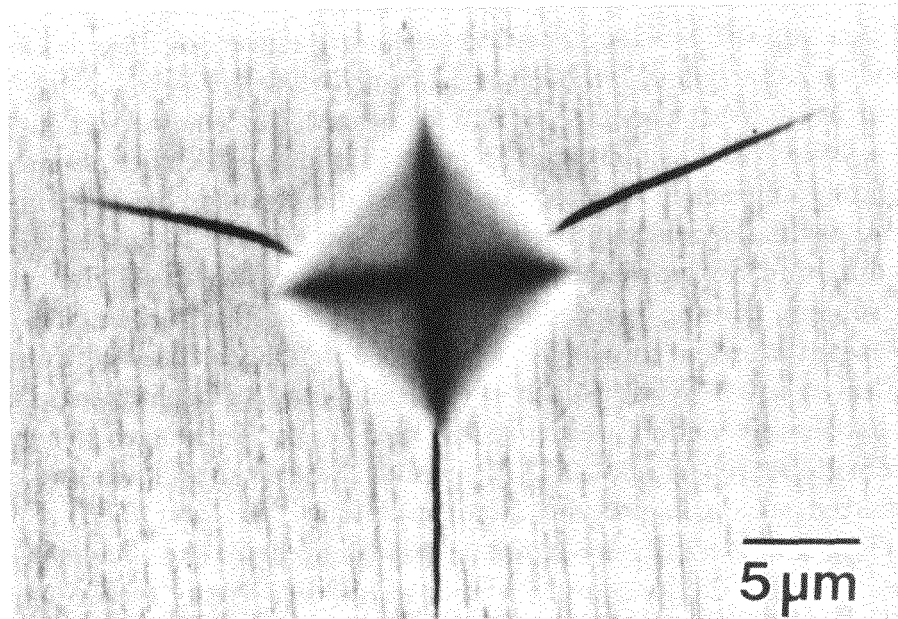


Abbildung 7.9: Rasterelektronenmikroskop-Bild eines Vickerseindrucks mit Last 1 N auf der Seitenfläche des Dekaprismas. Die zehnzählige Achse liegt waagrecht im Bild.

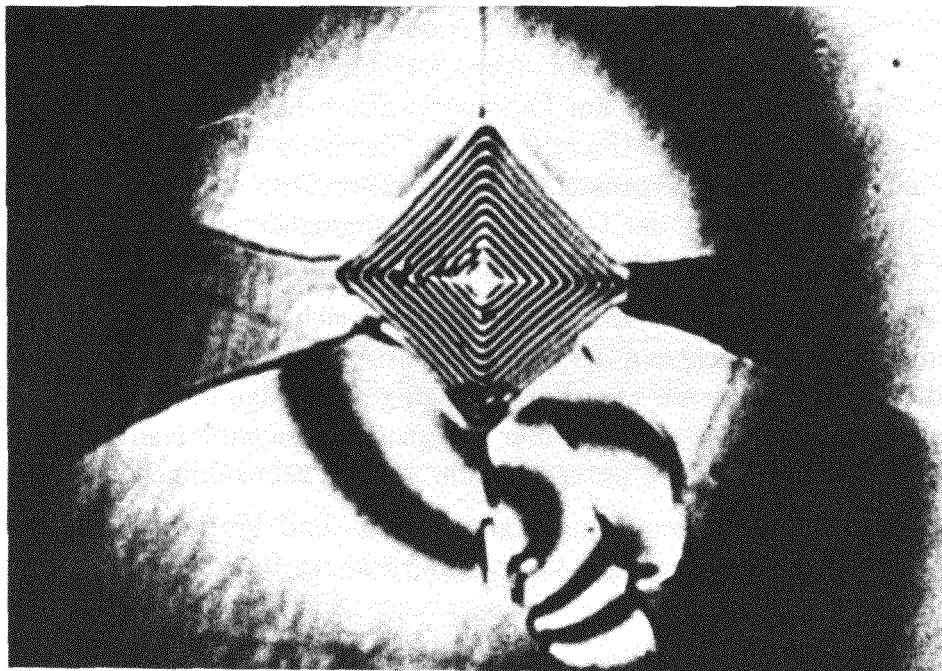


Abbildung 7.10: Vickers-Eindruck in einem Al-Co-Cu-Si Dekaprisma mit $F_N = 4.9$ N und einer Einstellung des optischen Keiles auf den Öffnungswinkel 0° .

7.2.4 Ritzexperimente

Auf unpolierten Seitenflächen der Dekaprismen wurden abrasive Reibungskoeffizienten von $\mu_{ab}^{\parallel} = 0.07$ bzw. $\mu_{ab}^{\perp} = 0.05$ gemessen, wenn der Diamant parallel bzw. senkrecht zur zehnzähligen Achse geführt wurde. Die statistische Standardabweichung betrug $S = 0.01$. Diese Streuung der Messwerte ist jedoch hauptsächlich auf die Unterschiede zwischen verschiedenen Proben zurückzuführen. Vergleicht man dagegen nur Ritzspuren auf der selben Facette, stellt man fest, daß $\mu_{ab}^{\perp}$ immer kleiner ist als $\mu_{ab}^{\parallel}$. Abb. 7.11 zeigt ein Beispiel für eine Ritzkurve.

Die Rasterelektronenmikroskop-Bilder der Ritzspur (s. Abb. 7.12) weisen Mikropflügen als dominanten Verschleißmechanismus aus. Sprödbbruch wurde nicht beobachtet. Die Oberflächen der Dekaprismen zeigen beträchtliche Rauigkeit; da der Diamant jedoch deutlich tiefer eindringt, ist kein Einfluß der Unebenheiten auf die Ritzspur zu erkennen.

Die nach Formel 7.13 berechneten Werte für die Fließspannung streuen ebenfalls recht stark; als Mittelwert ergibt sich $\sigma_y \simeq 33$ GPa mit einer Standardabweichung von $S = 9$ GPa. Die an anderen Materialien gefundene empirische Beziehung $H/\sigma_y \simeq 3$ bleibt auch in unserem Fall gültig.

7.3 Diskussion

Zur besseren Beurteilung der Härtewerte seien in folgender Tabelle Vergleichswerte verschiedener anderer Materialien zusammengestellt:

Material	Härte [GPa]
gehärteter Stahl [24]	7.7
G-AlSi12 [249]	0.55
GK AlSi10Mg [249]	1.0
amorphes $Fe_{80}B_{20}$ [249]	11.0
amorphes $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ [249]	9.1
Silizium [24]	10.0

Das an den Dekaprismen gemessene $H \simeq 9.5$ GPa erweist sich also als ein erstaunlich hoher Wert, der deutlich über dem von gehärtetem Stahl und etwa gleich dem von Silizium ist.

In folgender Tabelle werden noch die aus der, überwiegend nach Abschluß meiner Arbeiten erschienenen Literatur entnommenen Härtemessungen an Quasikristallen zum Vergleich aufgeführt:

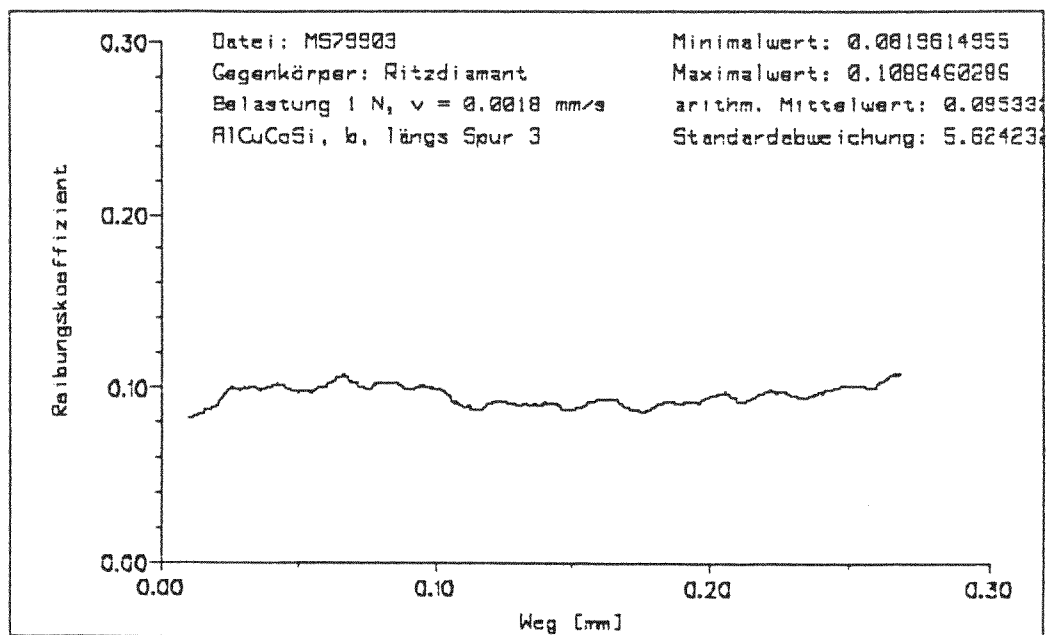


Abbildung 7.11: Die räumliche Variation von μ_{ab} entlang einer Ritzspur parallel zur zehnzähligen Achse.

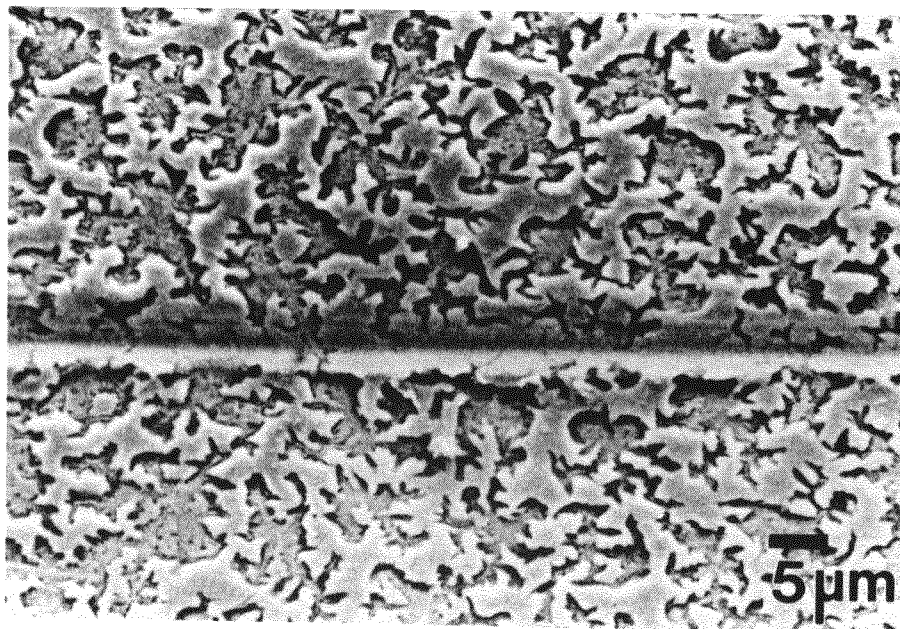


Abbildung 7.12: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Ritzspur auf der Seitenfläche des Dekaprismas.

Material	Härte [GPa]
dekagonales Al-Co-Cu(-Si)* [144]	8.30
dekagonales Al-Co-Ni [146]	11.70
dekagonales Al-Co-Ni ($H_{\parallel}$) [281]	8.95
dekagonales Al-Co-Ni ($H_{\perp}$) [281]	9.60
ikosaedrisches Al-Mn [249]	4.45
ikosaedrisches Al-Mn-Si [249]	6.45
ikosaedrisches Al-Cu-Li [24]	3.41 – 3.82 [†]
ikosaedrisches Al-Cu-Li [281]	5.20
Al-Cu-Fe** [144]	7.15
ikosaedrisches Al-Cu-Fe [249]	9.10 – 10.50 [†]
ikosaedrisches Al-Cu-Fe [160]	9.95
Al-Cu-Fe-Cr [‡] [72]	5.4 – 5.5 [†]
dekagonales Al-Cu-Fe-Cr [160]	8.50
ikosaedrisches Al-Cu-Ru [188]	10.60
ikosaedrisches Al-Cu-Ru [281]	10.70
ikosaedrisches Al-Pd-Mn [281]	9.50

Mit Ausnahme von Al-Cu-Li liegt die Härte stabiler quasikristalliner Phasen (einschließlich Al-Co-Cu-Si) folglich weit über den Werten metastabiler quasikristalliner Legierungen.

Die Werte von Takeuchi et al. [281] für $H_{\parallel}$ und $H_{\perp}$ bei dekagonalem Al-Co-Ni haben Anisotropien ergeben, die sogar noch geringer sind als die zuvor im Rahmen dieser Arbeit gemessenen. Angaben zum Meßfehler wurden jedoch keine gemacht.

Kang und Dubois berichteten vor kurzem, daß sich eine $Al_{63}Co_{17.5}Cu_{17.5}Si_2$ -Probe nach Anlegen einer Spannung von 200 MPa partiell in eine kristalline Phase umwandelte [145]. In diesem Fall wurde die Spannung jedoch für mehrere Stunden angelegt, bis eine Verformung von $\epsilon \approx 13\%$ erreicht war, überdies wurde eine as-cast Probe verwendet. Rückschlüsse auf unseren Fall sind daher kaum möglich.

Die starke Streuung der Härtewerte H und Reißlängen l kann durch die Annahme von inneren Verspannungen erklärt werden. Diese Spannungen könnten einmal ein Resultat des recht schnellen Abkühlvorgangs unterhalb 900°C bei der Herstellung sein (s. Abschn. 4.3), andererseits auch eine Folge der Tatsache, daß die so hergestellten Quasikristalle chemisch inhomogen sind (s. Abschn. 4.3). Kek hat bereits nachgewiesen, daß die verwandten Quasikristalle im System Al-Co-Ni eine Variation der Gitterparameter mit sich ändernder Zusammensetzung zeigen [146, 147]. Gleiches gilt für dekagonale wie ikosaedrische Quasikristalle im System Al-Cu-(Fe,Cr) [190]. Andererseits sollten Verspannungen, die sich in Verzerrungen von mehr als 0.5° äußern, im Ionen-Channeling (s. Abschn. 5.3) detektiert werden. Die durchgeführten Experimente haben bisher aber noch keine diesbezüglichen Informationen geliefert [34].

* anders hergestellt und nicht ein-quasikristallin

** Phasengemisch aus der ikosaedrischen und zwei kristallinen Phasen

[†] je nach Herstellungsbedingungen

[‡] Oberflächenbeschichtung mit einem Phasengemisch incl. ca. 30% ikosaedrischer Quasikristalle.

Das H/E -Verhältnis liegt in der gleichen Größenordnung wie bei anderen Werkstoffen [24, 177]. Mit $H/E \approx 0.07$ erhält man ein Elastizitätsmodul von $E \approx 140$ GPa, das wiederum vergleichbar ist mit dem von Silizium ($E = 168$ GPa [24]). Unsere Abschätzung von E ist ungefähr doppelt so hoch wie der Wert von 84 GPa bei ikosaedrischem Al-Cu-Li [24, 242] und deutlich höher als der Wert bei $Al_{64}Cu_{22}Fe_{14}$ von $E = 110 \pm 10$ GPa [160]. Selbst bei Verwendung des Wertes $E \approx 120$ GPa, der bei Lasten von 0.25 N gemessen wurde, bleibt ein großer Unterschied bestehen. Dagegen ergibt sich aus den an poly-quasikristallinem $Al_{63}Co_{17.5}Cu_{17.5}Si_2$ durchgeführten Kompressionsexperimenten ein Elastizitätsmodul von $E = 87$ GPa [144].

Zwischen der Schmelztemperatur T_m und dem Elastizitätsmodul E wurde für normal-kristalline intermetallische Legierungen auf Aluminium-Basis empirisch folgender Zusammenhang gefunden [257]:

$$T_m = 8.16K(E/GPa) + 276.8K. \quad (7.15)$$

Falls sich diese Beziehung unverändert auch auf Quasikristalle übertragen läßt (wie das von Köster et al. in ihrer Bestimmung des Elastizitätsmoduls von ikosaedrischem Al-Cu-Fe angenommen wurde [160]), so würde sich aus den in Abschn. 4.4 bestimmten peritektischen Schmelztemperaturen für die dekadagonale Phase in $Al_{62}Co_{15}Cu_{20}Si_3$ ein Wert von 113 GPa ergeben, was relativ gut mit der obigen Abschätzung übereinstimmt. Für $Al_{65}Co_{15}Cu_{20}$ erhält man $E = 117$ GPa und für $Al_{61}Co_{14.5}Cu_{19.5}Si_5$ $E = 110$ GPa.

Soweit wäre dekadagonales Al-Co-Cu-Si ein Material, das für mechanische Anwendungen durchaus interessant sein könnte. Dem entgegen steht jedoch der Wert der kritischen Reißfähigkeit $K_{Ic} = 1.0$ MPa m^{1/2}, der das Material als ziemlich spröde ausweist. Die Sprödigkeit von Quasikristallen ist (qualitativ) seit langem bekannt. Der Wert bei Al-Co-Cu(-Si) ist wieder mit dem von Silizium-Einkristallen vergleichbar ($K_{Ic} = 0.7$ MPa m^{1/2} [24]), aber um mindestens eine Größenordnung geringer als der bei typischen Werkstoffen [120]. Es bleibt abzuwarten, ob sich durch die Verbesserung der Zuchtverfahren (inklusive eventueller thermischer Nachbehandlungen) und ein besseres Verständnis der Rolle von Versetzungen in Quasikristallen bei der plastischen Verformung eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreichen läßt. Selbst jetzt sind Härte, Elastizität und kritische Reißfähigkeit jedoch vergleichbar mit denen von einkristallinem Silizium.

Bhaduri und Sekhar haben für ikosaedrisches Al-Cu-Li eine ähnliche Untersuchung durchgeführt [24]; ihre Arbeit liefert, zusammen mit erst kürzlich veröffentlichten Daten [160], die einzigen Vergleichswerte für die kritische Reißfähigkeit. K_{Ic} ist demnach in Al-Co-Cu-Si und Al-Cu-Li vergleichbar (1.0 MPa m^{1/2} gegenüber 1.02 MPa m^{1/2}). Dagegen treten bei ikosaedrischem Al-Cu-Fe ($K_{Ic} = 1.64$ MPa m^{1/2}) [160] und Al-Cu-Ru ($K_{Ic} = 0.89$ MPa m^{1/2}) [188] etwas andere Werte auf, aber auch in diesen Fällen sind die Quasikristalle sehr spröde. In einer weiteren Arbeit [318] wurden zwar ebenfalls Werte für die kritische Reißfähigkeit von Al-Mn von 1 – 8 MPa m^{1/2} (je nach Mn-Gehalt) angegeben, jedoch nur für Proben, die aus einem Gemisch von ikosaedrischen Quasikristallen und kristallinen Phasen bestanden.

Die Anisotropien bei der Reißbildung (kaum Risse entlang der zehnzähligen Achse) können einmal durch eine anisotrope strukturelle Stabilität der dekadagonalen Phase erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit wäre eine anisotrope Verteilung der inneren Spannungen.

Dies könnte durch die aus der Morphologie der Dekaprismen ableitbaren Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten bedingt sein oder dadurch, daß die Spannung in verschiedenen Richtungen unterschiedlich gut abgebaut werden kann, weil beispielsweise die Versetzungsbewegung auf bestimmte Gleitebenen eingeschränkt ist.

Bei der Vickers-Härte deuten die Ergebnisse nur auf eine sehr schwache Abhängigkeit von der gewählten Druckrichtung. Die Werte für die Querschnittsflächen der Dekaprismen (in denen die Struktur also zweidimensional-quasiperiodisch ist) sind etwas höher als die für die Seitenflächen, die die periodische Achse enthalten. Andererseits erzeugt ein Vickers-Eindruck natürlich ein dreidimensionales Spannungs- und Verzerrungsfeld, das wenig geeignet ist, eventuelle Anisotropien des plastischen Verhaltens, falls überhaupt vorhanden, in ähnlich markanter Weise wie bei den Leitfähigkeitsmessungen [187, 320] hervortreten zu lassen. Zudem können eingewachsene Spannungen diese Anisotropien verschleiern. Der gemessene Unterschied in den Härten kann bei der vorhandenen Streuung der Messwerte nicht als verlässliches Indiz für das Vorhandensein von mechanischen Anisotropien dienen.

Im Gegensatz zu den Härtemessungen zeigt sich jedoch bei den Ritzexperimenten eine deutliche Anisotropie des abrasiven Reibungskoeffizienten. Ritzspuren entlang der zehnzähligen Achse erforderten größere Kräfte als Ritzspuren auf der selben Facette, aber entlang der zweizähligen Achse. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Proben waren im Vergleich zu diesen Anisotropien beträchtlich, was entweder von Unterschieden zwischen der Mikrostruktur der einzelnen Proben (etwa durch verschiedene Zusammensetzungen oder Abkühlraten) oder der mesoskopischen Rauigkeit der gewachsenen Oberflächen herrührt.

Die Tatsache, daß Mikropflügen den dominanten Verschleißmechanismus darstellt, weist auf duktilen Verhalten hin. Die Härtemessungen lassen jedoch erwarten, daß bei höheren Belastungen F_N auch bei den Ritzexperimenten Bruchverhalten auftritt. Der Unterschied der kritischen Werte für Rißbildung bei den Ritzexperimenten ($F_N^c > 1$ N) und Härtemessungen ($F^c \simeq 0.5$ N) erklärt sich aus der Tatsache, daß in einem Fall die Last dynamisch und im anderen statisch wirkt.

In duktilen Materialien wächst der Reibungskoeffizient mit abnehmender Härte aufgrund der größeren Eindringtiefe des Ritzkörpers. (Eine einfache Beziehung zwischen μ_{ab} und H besteht jedoch nicht [143, 185].) Da Quasikristalle üblicherweise härter sind als kristalline, aber weicher als amorphe Phasen [250], läßt sich die Tatsache eines geringeren Reibungskoeffizienten in quasiperiodischer als in periodischer Richtung gut verstehen.

Das Vorhandensein von duktilen Anteilen bei Härte- wie Ritzexperimenten könnte in Zusammenhang stehen mit dem Auftreten von Versetzungen im Quasikristall (s. Abschn. 6). Theoretische Simulationen einer abgescherten quasikristallinen Parkettierung zeigen die Bildung von Versetzungen bzw. Versetzungsdipolen [208]. Dagegen konnten Suzuki et al. [280] bei ihren in-situ-Verformungsexperimenten an ikosaedrischem Al-Mn im Transmissionselektronenmikroskop weder Versetzungsbildung noch plastische Anteile beobachten. Neueste Experimente zeigen, daß Quasikristalle typischerweise ausgeprägtes plastisches Verhalten erst bei hohen Temperaturen ($T > T_m/2$) aufweisen [144, 145, 256]. Von Kang und Dubois [144] wurde die bei ihren Kompressionsexperimenten beobachtete Plastizität allerdings mit der Porosität des Materials in Zusammenhang gebracht. Da sich der Volumenanteil der Poren jedoch nach Kompressionsexperimenten bei hohen Temperaturen erhöht, wird diese Porenbildung mit dem Anlaß-Effekt der hohen Temperatur und den beim Druck auftre-

tenden Phasenumwandlungen in Zusammenhang gebracht. Bisher existieren jedoch weder genaue Modellvorstellungen noch eindeutige experimentelle Resultate, die ein Verständnis der Plastizität in Quasikristallen ermöglichen.

Ritzexperimente an Quasikristallen wurden bisher nur noch an ikosaedrischem Al-Cu-Fe und dekadagonalem Al-Cu-Fe-Cr [72] sowie Al-Mn [233] durchgeführt. Allerdings wurden in beiden Fällen mehrphasige Proben verwendet, im zweiten bestand die Probe aus einer Oberflächenschicht auf normalkristallinen Substraten. Rao und Sekhar [233] geben den quasikristallinen Anteil in ihrem Teststück überhaupt nicht an; Dubois et al. [72] stellen die quasikristalline Struktur ihrer dekadagonalen Phase selbst in Frage. In letzter Arbeit werden Werte für den abrasiven Reibungskoeffizienten von $\mu_{ab} = 0.19 - 0.34$ angegeben, die geringer sind als die ebenfalls bestimmten Werte für Stahl $\mu_{ab} = 0.30 - 0.40$ [72]. Die in dieser Arbeit bestimmten Reibungskoeffizienten von $\mu_{ab} = 0.05 - 0.07$ sind erheblich kleiner. Ein Teil dieses Unterschieds läßt sich durch die wesentlich größere Auflagekraft von $F_N = 80$ N bei Dubois et al. [72] erklären; die Tatsache, daß es sich bei deren Phase um ein mehrphasiges Gefüge handelt, wird ebenfalls erheblichen Einfluß haben. Ein Rückschluß auf die Reibungskoeffizienten der Quasikristalle selbst ist nicht möglich.

Als Anwendungsmöglichkeit für quasikristalline Materialien wurde von dieser französischen Gruppe der Einsatz als dünne Pfannenbeschichtung vorgeschlagen [68]; einerseits sind Quasikristalle sehr viel härter als Teflon, andererseits hofft man vermutlich, von der geringen Gleit- auf eine geringe Haftreibung schließen zu können und behauptet, das Anhaften des Bratguts an der Pfanne mit einer quasikristallinen Oberflächenvergütung verhindern zu können.

Kapitel 8

Experimente zur Plasmonendispersion in Quasikristallen

Wie bereits in Abschn. 2.4.3 erwähnt, zeichnen sich dekadonale Quasikristalle in Al-Co-Cu(-Si) und Al-Co-Ni durch sehr interessante und markante Anisotropien in der elektrischen Leitfähigkeit aus. Es stellt sich daher die Frage, ob diese neuartigen Eigenschaften auch auf das Verhalten von Plasmonen (die ja Schwingungen des Elektronengases darstellen) durchschlagen. In der Literatur ist nur sehr wenig über Plasmonen in Quasikristallen zu finden [41, 183, 245, 291, 292]; speziell über die Plasmonendispersion ist nur eine Veröffentlichung bekannt [292]. Es wurden daher Messungen mit dem Ziel, die Plasmonendispersion und eventuelle Anisotropien in verschiedenen quasikristallinen Legierungen zu bestimmen, durchgeführt.

8.1 Theoretische Überlegungen zur Plasmonendispersion

Für das Verständnis von Plasmonen geht man von einem Elektronengas vor einem homogenen, positiv geladenen Hintergrund aus. Bei der Behandlung eines Plasmas [43] besteht dieser aus den positiv geladenen Ionen, in einem Festkörper aus den Ionenrümpfen. Die Bewegungsgleichung für das Elektron i lautet dann für nicht wechselwirkende Teilchen (Modell freier Elektronen = **FE-Modell**):

$$m \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = -e \vec{E}, \quad (8.1)$$

wobei m die Elektronenmasse ist und $\vec{E}$ das elektrische Feld, das die Wechselwirkung der Elektronen mit der Hintergrundladung beschreibt. Durch Summation über alle i und Einführung der elektrischen Stromdichte $\vec{j} = (-e/V) \sum_i \partial \vec{r}_i / \partial t$ und der Teilchendichte n erhält man:

$$m \frac{\partial^2 \vec{j}}{\partial t^2} = ne^2 \vec{E} \quad (8.2)$$

und mit der Kontinuitätsgleichung für die Ladungsdichte ρ und den Maxwell'schen Gleichungen die Differentialgleichung für die Plasmaschwingung:

$$\ddot{\rho}_{\vec{k}} + \omega_{p0}^2 \rho_{\vec{k}} = 0. \quad (8.3)$$

Dabei wird:

$$\omega_{p0} = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}} \quad (8.4)$$

als **Plasmafrequenz** bezeichnet. Man kann sich diese Plasmaschwingung so vorstellen, daß hierbei die Elektronen zu einer *kollektiven* Oszillation angeregt werden: Eine Verschiebung der Elektronen aus ihrer Ruhelage führt zu einer rücktreibenden Kraft, die die Elektronen auf die Ionen zu beschleunigt. Die Trägheit verursacht jedoch ein 'Überschießen' der Elektronen; es kommt damit zu einer Schwingung. Es handelt sich um eine quantisierte Anregung des gesamten Elektronengases.

Eine alternative Ableitung [171, 230, 278] geht von der dielektrischen Funktion ϵ aus und ist zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse gut geeignet. ϵ verknüpft die dielektrische Verschiebung $\vec{D}$ mit dem elektrischen Feld $\vec{E}$. $\vec{D}$ beschreibt die äußeren Felder, $\vec{E}$ das gesamte Feld. Da man an den *Eigenschwingungen* des Systems interessiert ist, setzt man $\vec{D} = 0$; ein endliches $\vec{E}$ ist demnach nur mit der Bedingung:

$$\epsilon(\vec{k}, \omega_{p\vec{k}}) = 0 \quad (8.5)$$

vereinbar. Eigenschwingungen eines Dielektrikums werden also durch den Nulldurchgang der dielektrischen Funktion beschrieben. Die Berechnung und Auswertung von ϵ für das FE-Modell führt wieder auf Gleichung 8.3.

Im nächsten Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, Plasmonenanregung durch Elektronenstreuung nachzuweisen. Dabei wird der doppelt differentielle Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega dE$ gemessen, der proportional zum inelastischen Strukturfaktor $S(\vec{k}, \omega)$ ist ($E = \hbar\omega$). Aus dem Fluktuations-Dissipations-Theorem erhält man [279], daß:

$$S(\vec{k}, \omega) \sim \text{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\vec{k}, \omega)} \right). \quad (8.6)$$

$\text{Im}(-1/\epsilon)$ heißt Energieverlustfunktion. Gibt das im Festkörper gestreute Elektron also genau die Energie E ab, die der Resonanzfrequenz des Plasmons entspricht ($\Delta E = \hbar\omega_p$), führt dies zu einer Polstelle im Streuquerschnitt, analog zum Response bei der Anregung eines klassischen Oszillators.

Die Annahme eines *homogenen* positiven Hintergrundes ist sicherlich nur dann gerechtfertigt, wenn der mittlere Abstand der Ionen klein ist gegenüber der Wellenlänge des Plasmons; Gleichung 8.3 beschreibt also den Grenzfall $k \rightarrow 0$ (wobei k der Wellenvektor ist). Für den Fall kleiner k läßt sich Gleichung 8.3 dadurch modifizieren, daß man ω_{p0} durch $\omega_{p\vec{k}}$ ersetzt, wobei $\omega_{p\vec{k}}$ nach k entwickelt wird. ω_p gehorcht also einer Dispersionsrelation.

Ist das Kristallpotential V bzw. seine einzelnen Fourierkomponenten $V_{\vec{g}}$ schwach, d.h. $V_{\vec{g}} \ll E_F$, wobei E_F die Fermienergie ist (Modell näherungsweise freier Elektronen = **NFE-Modell**), lassen sich ebenfalls noch analytische Berechnungen der Plasmonen durchführen. Für die Dispersionrelation erhält man [225]:

$$\omega_{p\vec{k}} = \omega_{p0}(1 + 0.3k^2v_F^2/\omega_{p0} + \dots). \quad (8.7)$$

v_F bezeichnet hierbei die Fermigeschwindigkeit. Wichtig ist hier die (in erster Näherung) parabolische Abhängigkeit der Plasmafrequenz $\omega_{p\vec{k}}$ vom Wellenvektor $\vec{k}$.

Das FE-Modell ist völlig isotrop; folglich lassen sich auch bei der Plasmafrequenz und deren Dispersionskoeffizienten keine Anisotropien erwarten. Durch die Einführung eines Kristallpotentials in der NFE-Näherung erhält ϵ jedoch eine Abhängigkeit vom Vektor $\vec{k}$. Damit wird plausibel, daß auch ω_p Anisotropien aufweisen kann [87, 230].

Auch nach Modifikation durch Gleichung 8.7 ist Gleichung 8.3 insofern noch eine Näherung, als sie eine völlig ungedämpfte Schwingung beschreibt. In der Realität können die Plasmonen jedoch in Teilchen-Loch-Paare zerfallen [90]. Die Lebensdauer der Plasmonen läßt sich aus der (endlichen) Linienbreite der Plasmonenanregungen bestimmen.

Zum Verständnis der Dispersionskurven von Plasmonen ist es noch wichtig, sich vor Augen zu führen, daß Plasmonen nicht mit beliebig großen Wellenvektoren $\vec{k}$ erzeugt werden können. Oberhalb eines kritischen Wellenvektors k_c ist die Anregung einzelner Elektronen günstiger und die kollektive Schwingung zerfällt in ein Elektron-Loch-Paar [230]. k_c ist in erster (FE-)Näherung der Wellenvektor, bei dem die Phasengeschwindigkeit der Plasmaoszillationen ω_p/k_c gerade gleich der Fermigeschwindigkeit v_F ist [230]:

$$k_c = \omega_p/v_F. \quad (8.8)$$

Trotz der starken Vereinfachungen des NFE-Modells lassen sich bei der Berechnung von Plasmonen in einer ganzen Reihe von Systemen sehr gute Ergebnisse erzielen. Typische Beispiele sind einfache Metalle (d.h. Metalle ohne offene d-Schalen), wie die Alkalimetalle, Aluminium oder Magnesium. Da für die Plasmonen, die aus Valenzelektronen gebildet werden, $\hbar\omega_p \gg E_{gap}$ erfüllt ist [278], lassen sich auch Halbleiter wie Silizium oder GaAs gut durch das NFE-Modell beschreiben. Für das genaue Verständnis der Plasmonen sind jedoch detaillierte Kenntnisse der Bandstruktur notwendig.

8.2 Messung der Plasmonendispersion mittels eines energiedispersiven Elektronenfilters

Im folgenden wird eine Methode geschildert, wie man den Verlauf der Dispersionskurve von Plasmonen direkt abbilden kann. Hierzu verwendet man ein Transmissionselektronenmikroskop, bei dem ein abbildender Energiefilter zwischen Probe und Sichtschirm bzw. Fotoplatte in den Strahlengang eingesetzt wurde.

Beim Durchtritt durch die untersuchte Probe erleiden die Elektronen nicht nur elastische Stöße, die zur Abbeugung des Strahls führen, sondern auch inelastische, bei denen

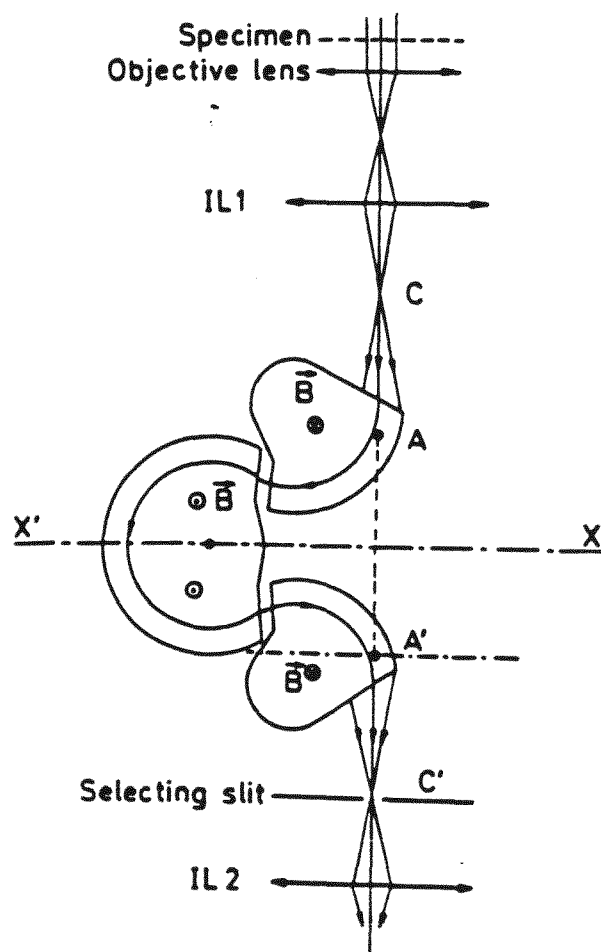


Abbildung 8.1: Schemazeichnung des Strahlengangs in einem Transmissionselektronenmikroskop mit Ω -Filter zur energiedispersiven Analyse der in der Probe gestreuten Elektronen (aus [236]).

ein Teil ihrer kinetischen Energie im Festkörper deponiert wird. Die wichtigsten Verlustprozesse sind die Erzeugung von Phononen und Plasmonen, sowie die Intra- und Interbandübergänge, bei denen Elektronen innerhalb einer Atomschale bzw. von einer Schale zur nächsten angehoben werden [300]. Die unten aus der Probe austretenden Elektronen haben durch diese Prozesse also Energieverluste und Impulsüberträge erlitten. Die Energieverluste werden bei der konventionellen Energieverlustspektroskopie (*engl.* Electron energy loss spectroscopy = **EELS**) integral über ausgeleuchtete Probenfläche und Beugungswinkel gemessen. Aufgrund der beschränkten Auflösung lassen sich allerdings Elektronen, die nur Phononen erzeugt haben, nicht von rein elastisch gestreuten Elektronen unterscheiden [300] – die Phononenenergie von ≈ 20 meV liegt um Größenordnungen unter der Energieunschärfe des Elektronenstrahls von einigen eV. Plasmonenanregungen und Bandübergänge sind jedoch deutlich detektierbar; letztere werden aufgrund ihrer starken Abhängigkeit von der Kernladungszahl zur Elementanalyse verwendet [300].

Ein Magnetfeld wirkt auf ein senkrecht dazu bewegtes geladenes Teilchen als Energieseparator: Verschieden schnelle Teilchen folgen verschiedenen Trajektorien. Durch Hintereinandersetzen von vier Magnetsegmenten und Einschalten in den Strahlengang des Transmissionselektronenmikroskops erhält man ein Energiefilter, bei dem die Elektronen an der Unterseite an der gleichen Position, aber unter je nach Energieverlust unterschiedlichem Winkel, austreten, an der sie an der Oberseite eingetreten sind, d.h. man hat ein Filter mit räumlicher 1:1 Abbildung [174]. Abb. 8.1 zeigt die Magnetfeldkonfiguration im Fall des Ω -Filters – so genannt, weil die Trajektorie der Elektronen die Form eines griechischen Omega beschreibt. Bei dem für diese Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um eine Variante mit vier 90°-Ablenkmagneten, bei dem die Trajektorie eher einer Mäanderkurve als einem Omega ähnelt. Der Filter ist in ein Siemens Elmiskop 102A Transmissionselektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von maximal 100 kV eingebaut. Der konstruktive Aufbau wurde von Kujawa et al. beschrieben [166].

Ein mit diesem Filter ausgestattetes Mikroskop eröffnet eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten [87, 161, 179, 238, 239], von denen im folgenden nur die wichtigsten erwähnt werden: Blendet man die inelastisch gestreuten Elektronen aus, lassen sich Bildkontrast und –auflösung, sowie die Schärfe der Beugungsreflexe steigern. Werden zur Bilderzeugung nur Elektronen verwendet, die einen für ein bestimmtes Element charakteristischen Energieverlust erlitten haben, ist die Erstellung von Elementverteilungskarten (*engl.* chemical mappings) möglich. EELS-Spektren lassen sich von ganz speziellen Probenbereichen aufzeichnen. Zu Untersuchung der Plasmonendispersion können **winkelaufgelöste Energiespektren** aufgenommen werden. Dies wurde erstmalig 1955 von Watanabe durchgeführt [297] und sei im folgenden erläutert.

Zunächst wird im Transmissionselektronenmikroskop der Beugungsmodus eingestellt. In die Eingangsebene des Energiefilters wird eine Schlitzblende senkrecht zur Dispersionsrichtung des Filters eingebracht, die eine definierte $\vec{k}$ -Richtung aus der azimuthalen Intensitätsverteilung selektiert. Das Filter erzeugt dann in der achromatischen Bildebene an seinem unteren Ausgang ein Abbild des Schlitzes, bei dem die Elektronen mit unterschiedlichem Energieverlust ΔE unter verschiedenen Winkeln zur Mikroskopachse auftreffen. Ein defokussiertes Bild dieser Ebene produziert ein EELS-Spektrum zu jedem $\vec{k}$ auf der Schlitzblende, d.h. ein $(\vec{k}, \Delta E)$ -Diagramm [161, 238]. Abb. 8.2 zeigt schematisch die dort zu er-

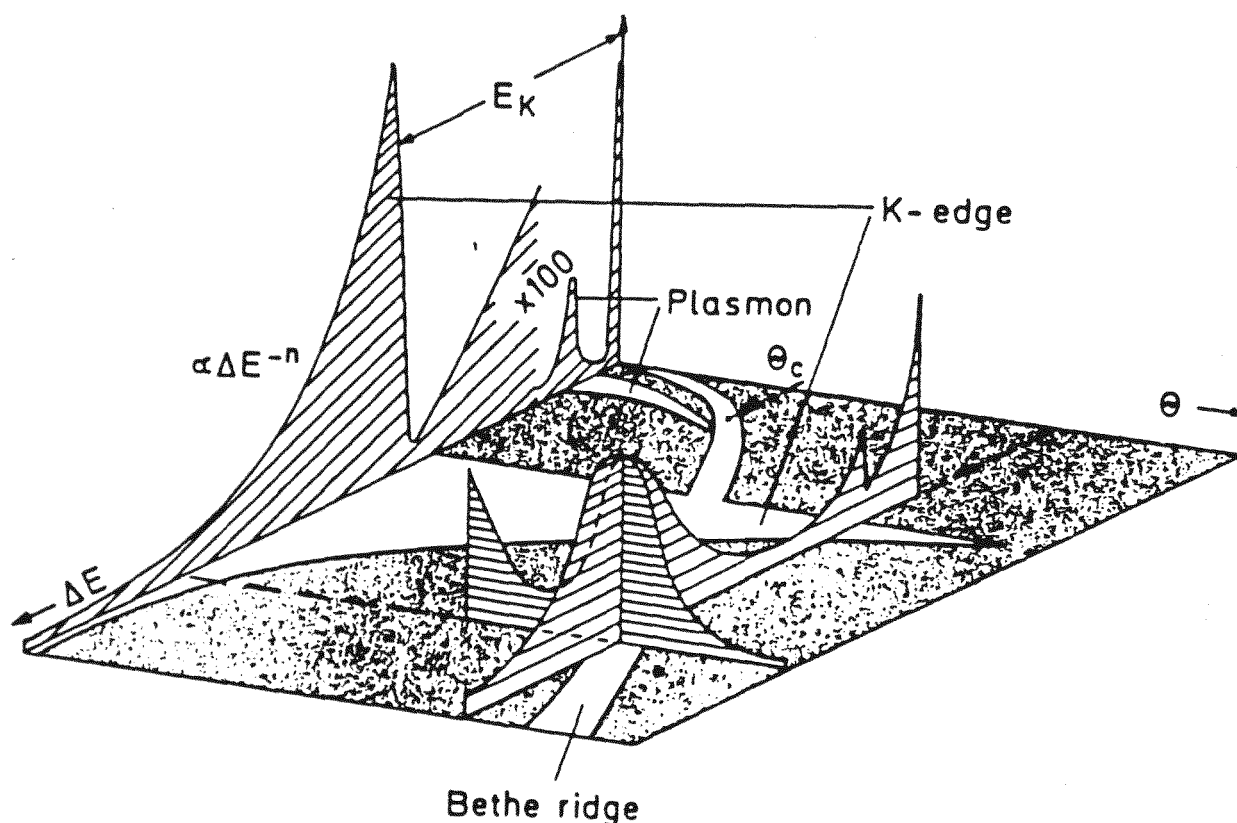


Abbildung 8.2: Schematische Zeichnung der Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen (entsprechend dem doppelt differentiellen Streuquerschnitt bzw. der Energieverlustfunktion) in Abhängigkeit von Beugungswinkel Θ und Energieverlust ΔE . Im folgenden interessant ist der Plasmonenverlust. Man beachte die parabolische Krümmung der dazugehörigen Streuintensität. (aus [240])

wartende Intensitätsverteilung. Gut zu erkennen ist, daß ω_p eine parabolische Abhängigkeit von k hat. Weitergehende theoretische Überlegungen zu den anderen Streuprozessen und -wahrscheinlichkeiten findet man in dem Übersichtsartikel von Inokuti [132]. Ein in der Praxis jedoch auftretendes Problem ist die geringe Energieauflösung von einigen eV [161, 297], die maßgeblich von der Energieverteilung der aus dem Mikroskopfilament austretenden Elektronen herrührt.

Die Leistungsfähigkeit der Methode wird durch die in Abb. 8.3 gezeigte Aufnahme des $(\vec{k}, \Delta E)$ -Diagramms eines polykristallinen Aluminiumfilms gezeigt. Man erkennt charakteristische Energieverluste aufgrund von Plasmonenanregungen, die eine quadratische Abhängigkeit vom Streuvektor $\vec{k}$ haben.

Aluminium ist aufgrund der Tatsache, daß es einerseits experimentell gut handhabbar und andererseits durch das NFE-Modell theoretisch gut beschreibbar ist, ein oft benutztes Material für derartige Untersuchungen; daher existiert eine Reihe gesicherter Meßdaten. Da insbesondere bekannt ist, daß der Plasmonenpeak bei 15 eV liegt [15, 165, 79, 297], läßt sich diese Aufnahme für die Eichung der ΔE -Skala verwenden. Alle im folgenden

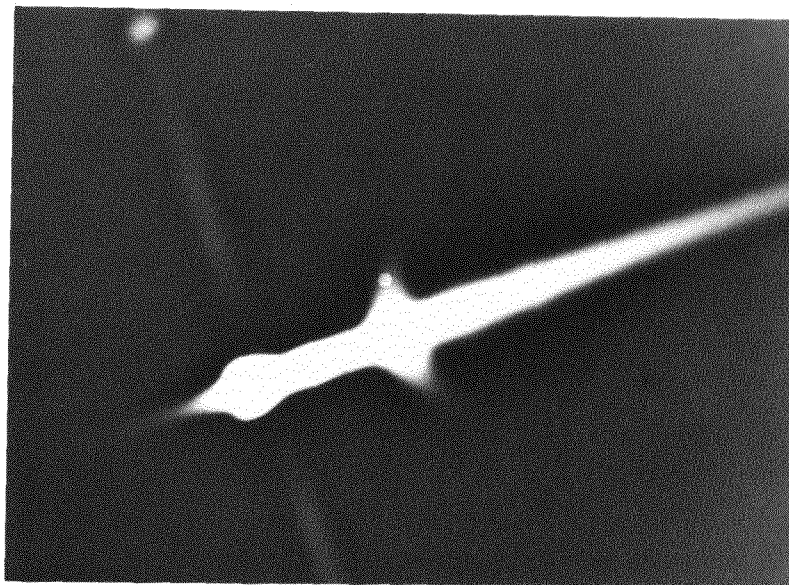


Abbildung 8.3: Gemessenes $(\vec{k}, \Delta E)$ -Diagramm eines ca. 20 nm dicken polykristallinen Aluminiumfilms. Die Helligkeit entspricht der in Abb. 8.2 nach oben aufgetragenen Intensität. Die Symmetrieachse des Spektrums entspricht der Energieverlust-Skala ΔE ; der Beugungswinkel Θ wird senkrecht dazu aufgetragen.

vorgestellten Messungen wurden bei den gleichen Mikroskopparametern ¹ durchgeführt; die Bilder wurden alle beim Entwickeln um den gleichen Faktor nachvergrößert und sind daher direkt miteinander vergleichbar.

8.3 Experimentelle Resultate und Diskussion

As-cast $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$ besteht zum Großteil aus dekadagonalen Quasikristallen. An solchen Körnern wurden nach der oben beschriebenen Methode Messungen zum Dispersionsverhalten der Plasmonen durchgeführt. In den Abb. 8.4 und 8.5 sind $(\vec{k}, \Delta E)$ -Diagramme mit $\vec{k}$ parallel bzw. senkrecht zur zehnzähligen Achse gezeigt. Da die Schlitzblende genau auf die Dispersionsrichtung des Filters ausgerichtet und daher fixiert ist, mußten dafür in den Proben Körner gefunden werden, bei denen in den entsprechenden Zonenachsen die Orientierung von Blende und gewünschtem $\vec{k}$ -Vektor übereinstimmten. In beiden Aufnahmen sind Plasmonenverluste bei $\simeq 15$ eV zu erkennen, jedoch kein parabelförmiger Ast dieser Plasmonenverluste und keine Anisotropien. Das gleiche Verhalten wurde auch bei der dekadagonalen Phase in $Al_{62}Co_{15}Cu_{20}Si_3$ (Abb. 8.6) und der ikosaedrischen in $Al_{70}Mn_{20}Pd_{10}$ (Abb. 8.7) beobachtet.

¹Vorlinsenstrom = 265.6 mA, Transferlinsenstrom = 315.0 mA, Kameralänge 400 mm, Projektiv 1, Belichtungszeit 15 sec

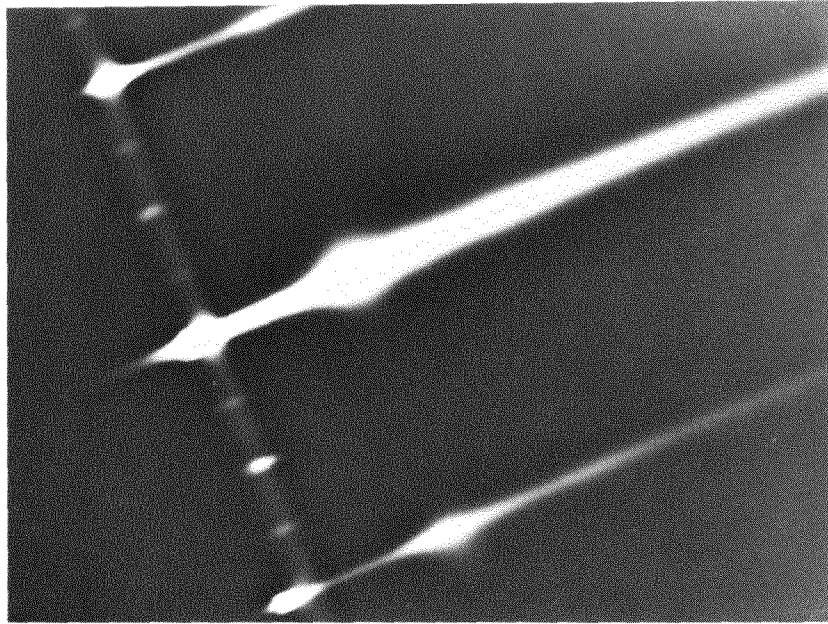


Abbildung 8.4: Gemessenes $(\vec{k}, \Delta E)$ -Diagramm der dekalagonalen Phase in as-cast $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$ mit $\vec{k} \parallel (00001)$.

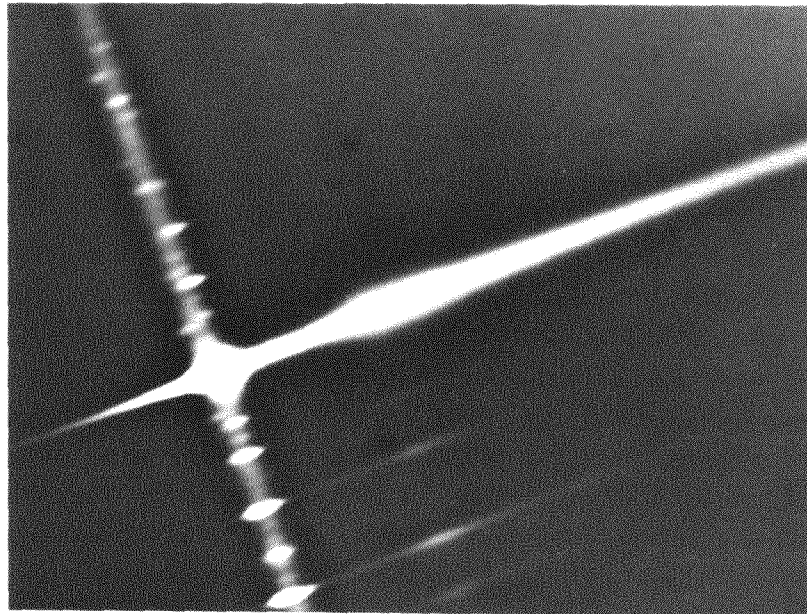


Abbildung 8.5: Gemessenes $(\vec{k}, \Delta E)$ -Diagramm der dekalagonalen Phase in as-cast $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$ mit $\vec{k} \perp (00001)$.

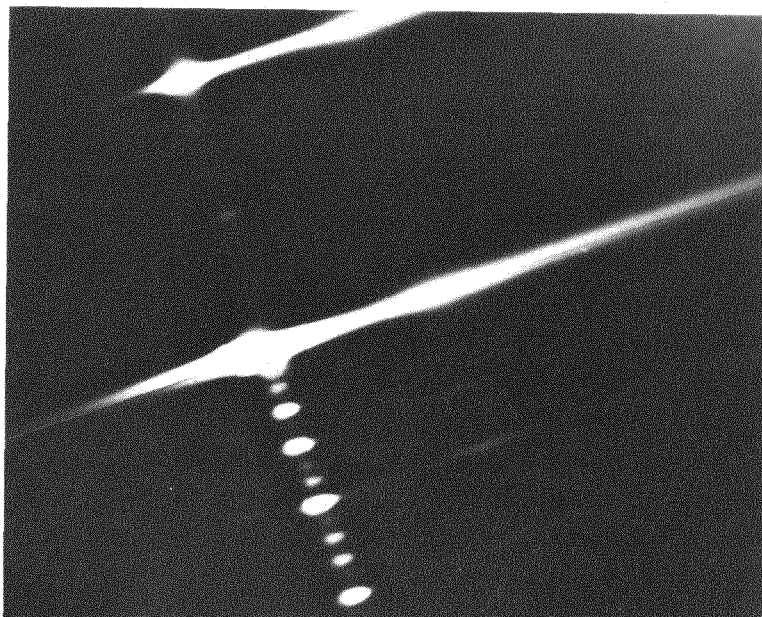


Abbildung 8.6: Gemessenes $(\vec{k}, \Delta E)$ -Diagramm der dekagonalen Phase in as-cast $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$. Zur besseren Vergleichbarkeit ist das Diagramm aus zwei Aufnahmen zusammengesetzt; nach oben ist $\vec{k} \parallel (00001)$, nach unten $\vec{k} \perp (00001)$ aufgetragen.

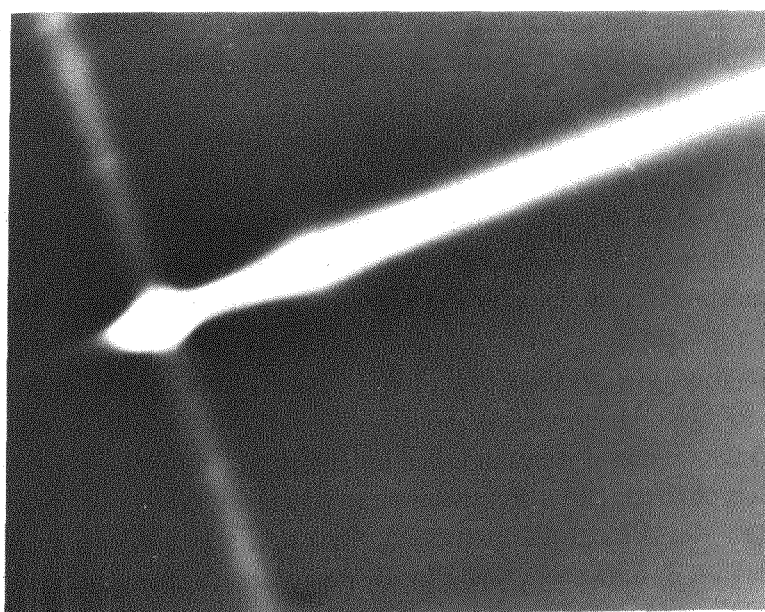


Abbildung 8.7: Gemessenes $(\vec{k}, \Delta E)$ -Diagramm der ikosaedrischen Phase in as-cast $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{20}\text{Pd}_{10}$.

Aus diesen Aufnahmen kann geschlossen werden, daß sich die Plasmonen (im Vergleich zu Aluminium) in den untersuchten Quasikristallen nur mit sehr kleinen Streuwinkeln (entsprechend kleinen reziproken Gittervektoren) anregen bzw. beobachten lassen.

Da sich durch das Substituieren von 30 at.% Al durch andere Metalle mit anderen Valenzelektronenzahlen auch die Elektronendichte ändert, wären nach dem NFE-Modell auch Änderungen der Plasmafrequenz ω_{p0} zu erwarten. Bereits in Abschn. 4.1 wurde eine Valenzelektronenanzahl von 3 für Al, 1 für Cu und 0 für Co angenommen. Im Experiment liegt die Plasmafrequenz jedoch in allen Substanzen (im Rahmen der Messgenauigkeit) etwa beim gleichen Wert wie bei reinem Aluminium (15 eV). Dies läßt sich mit dem NFE-Modell nur durch die Annahme vereinen, daß die Niveaus der d-Elektronen von Co, Cu, ... im Quasikristall stark gegenüber denen in reinem Co, Cu, ... verschoben sind, sodaß sich die Anzahl der Valenzelektronen nicht mehr mit der der Elemente gleichsetzen läßt.

Im NFE-Modell ist das Quadrat der Plasmafrequenz proportional zur Anzahl der Leitungselektronen und diese wiederum proportional zur Leitfähigkeit. Da bei Zimmertemperatur für Al-Co-Cu-Si $\rho^{qc}/\rho^c \simeq 3.4$ [187] bzw. 8 [201] und für Al-Co-Ni $\rho^{qc}/\rho^c \simeq 25$ [255] bzw. 7 [201] gemessen wurden, wären Unterschiede in den Plasmafrequenzen von 1.8 – 2.8 bzw. 2.6 – 5 zu erwarten. Derartig große Anisotropien in $\omega_{p,0}$ wären in den Abb. 8.4 und 8.5 bzw. 8.6 leicht zu erkennen gewesen.

Das Fehlen von Anisotropien trotz drastischer Unterschiede bei den Leitfähigkeitsmessungen läßt sich jedoch dadurch erklären, daß für die Leitfähigkeit nur die Elektronendichte an der Fermikante wesentlich ist, während bei der Plasmaschwingung auch tieferliegende Niveaus beitragen. Eine kleine, aber bei E_F liegende (Beweglichkeits)Lücke reicht aus, um den elektrischen Widerstand stark ansteigen zu lassen; dagegen "sehen" die mit ω_p schwingenden Elektronen die vermutlich relativ kleine Bandlücke mit $E_g \ll \hbar\omega_p$ nicht mehr, die nur im Fall $\omega \simeq 0$, insbesondere also für die (Gleichstrom-)Widerstandsmessungen eine Rolle spielt. Bei Messungen der optischen Leitfähigkeit von ikosaedrischem Al-Cu-Fe wurde bereits eine ungewöhnlich starke Absenkung der elektronischen Zustandsdichte bei tiefen Frequenzen nachgewiesen [126].

Der markanteste Unterschied der Aufnahmen von Aluminium und von Quasikristallen ist die Tatsache, daß bei letzteren nur Plasmonen mit $k \simeq 0$ beobachtet wurden. Auch in der einzigen weiteren Arbeit zur Plasmonendispersion in Quasikristallen [292] wurden nur Meßwerte bis zu einem reziproken Gittervektor von $2\pi/6\text{\AA}$ gezeigt; allerdings ist nicht klar, ob dies aufgrund methodischer Einschränkungen geschah oder tatsächlich das Verhalten der Plasmonen widerspiegelt.

Eine Möglichkeit, diese Resultate zu erklären, wäre eine starke Dämpfung der Plasmonen mit zunehmendem k . Das Abschneiden der Plasmonen bei kleinen k wäre demnach nicht durch die bei k_c einsetzenden Intrabandzerfälle bedingt, sondern durch diese Dämpfung. Bereits in der ersten Arbeit über Plasmonen in Quasikristallen [41] wurde beobachtet, daß die Linienbreiten der Plasmonenpeaks für ikosaedrisches AlMn größer waren als für kristalline und amorphe Substanzen, die Plasmonen also stärker gedämpft waren.

Sollte eine hohe Dämpfung tatsächlich ein für Quasikristalle typisches Kennzeichen sein, liegt es nahe, dies als Folge der Quasiperiodizität des Gitters zu interpretieren. Überlegungen, welcher genaue Zusammenhang hier bestehen könnte, fehlen bis jetzt jedoch.

Eine alternative Erklärung wäre ein Abschneidevektor $\vec{k}_c$, der sehr viel kleiner ist als

der von Aluminium. Andererseits sind die Plasmafrequenzen in beiden Materialien aber vergleichbar. Da im FE-Modell $\vec{k}_c$ und ω_p nur von der Elektronendichte abhängen, kann man starke Unterschiede in k_c bei vergleichbarem ω_p nicht mit diesem Modell vereinen.

Da die Halbwertsbreite des Plasmonenpeaks, jedenfalls bei einfachen Metallen, durch Interbandübergänge dominiert wird [278], wurde in der oben erwähnten Arbeit [41] die große Linienbreite bereits so interpretiert, daß die im quasiperiodischen Gitter veränderte elektronische Bandstruktur den Plasmonen mehr Zerfallskanäle für Interbandübergänge ermöglicht. Levine et al. [183] konnten die erwähnten Daten für Al-Mn zwar bestätigen, fanden jedoch für Al-Cu-V und U-Pd-Si ebensowenig Unterschiede wie Sainfort und Guyot [245] für Al-Cu-Li. Verger-Gaugry et al. [291, 292] interpretierten die Unterschiede in Al-Mn dann als Folge der in den verschiedenen Phasen verschiedenen Konzentrationen von Mn-Streuzentren.

Da diese in der Literatur untersuchten Substanzen bei Leitfähigkeitsmessungen keine charakteristischen Unterschiede zu verwandten Phasen im gleichen Legierungssystem, insbesondere nicht das charakteristische und mittlerweile als typisch für sehr perfekte Quasikristalle angesehene Verhalten gezeigt haben, sind wohl auch für das Verhalten der Plasmonen keine spektakulären Unterschiede zu erwarten. Dies schließt nicht aus, daß es diese Unterschiede nicht in Al-Co-Cu(-Si) oder anderen Systemen mit ähnlich perfekten quasikristallinen Phasen gibt. Für diese Systeme fehlen aber Vergleiche der Plasmonenspektren mit komplexen kristallinen (z.B. Frank-Kasper-Phasen oder $Al_{13}Co_4$) oder amorphen Phasen. Bis diese Untersuchungen durchgeführt wurden, muß offen bleiben, ob es sich bei dem beobachteten Verhalten der Plasmonendispersion tatsächlich um einen von der Quasiperiodizität der Struktur herrührenden Effekt handelt.

Kapitel 9

Ausblick

Aufbauend auf den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen ist eine Reihe von weiteren Experimente möglich:

- Die großen Ein-Quasikristallen, deren Herstellung in Abschn. 4.3 beschrieben wurde, eignen sich für eine Vielzahl von neuen Experimenten. Interessant ist etwa die Untersuchung von dynamischen Gitteranregungen mittels inelastischer Neutronenstreuung, wie für Al-Cu-Fe bereits durchgeführt [228]. In der dekalagonalen Phase eröffnet sich zudem die Möglichkeit, direkt den Unterschied zwischen Anregungen in der quasiperiodischen Ebene und entlang der periodischen Achse zu untersuchen. Erste Experimente an im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wurden bereits erfolgreich durchgeführt [175].
- Durch Neutronenstreuung mit Flugzeitspektrometer konnten bereits in Al-Cu-Fe Anzeichen für ein 'hopping' von Phasonen festgestellt werden [50, 51]. Analoge Experimente wären auch an Al-Co-Cu(-Si) möglich.
- Das Ionenchanneling (s. Abschn. 5.3) ermöglicht eine Verfeinerung des Strukturmodells von Steuerer insbesondere durch eine experimentelle Unterscheidung von Co- und Cu-Atomen.
- Von besonderem Interesse wären Aufheizexperimente mit in-situ Ionenchanneling-Messungen. Ein struktureller Übergang von perfektem Quasikristall oder Mikrokristall zu einem random tiling müßte sich hier bemerkbar machen.
- Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den genauen metallurgischen Herstellungsbedingungen und der Mikrostruktur des Quasikristalls konnte in dieser Arbeit nicht erschöpfend behandelt werden. Hier ist sicher noch eine große Anzahl von Untersuchungen nötig, um ein klares und umfassendes Bild über die Vielzahl der ablaufenden Prozesse, ihre thermodynamischen Ursachen und ihre mikrostrukturellen Veränderungen zu erhalten.
- Interessant wäre eine Untersuchung der strukturellen Perfektion der quasikristallinen Phase in Abhängigkeit von der genauen Zusammensetzung analog den Unter-

suchungen an Al-Cu-Fe [92]. Dafür müßte eine größere Anzahl von Proben mittels Synchrotronstrahlung untersucht werden.

- Ein besseres Verständnis des Zusammenhangs zwischen genauen Herstellungsbedingungen und mikrostruktureller Perfektion wird auch die Möglichkeiten der Quasikristallzucht entscheidend verbessern.
- Die Untersuchung von Keimbildung und Wachstum der dekalagonalen Phase durch schnelles Abschrecken aus der Gasphase in einer UHV-Aufdampfanlage ist geplant.
- Die hergestellten Al-Pd-Mn Quasikristalle (s. Anhang C) eignen sich auch für Rastertunnelmikroskop-Messungen, mit denen bereits begonnen wurde.
- Ein noch ungeklärtes Problem ist die Ursache des in Quasikristallen beobachteten plastischen Verhaltens (s. Abschn. 7). Die Größe der ikosaedrischen Al-Pd-Mn Proben ermöglicht die erstmalige Durchführung von Druckexperimenten [306].

Anhang A

Berechnung des resultierenden Kippwinkels

Wir berechnen jetzt den Winkel Θ zwischen zwei verschiedenen Zonenachsen $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ aus den am Doppelkipphalter des Elektronenmikroskops abgelesenen Winkeln. Es werde um die Achsen $\vec{d}_x$ (in der (x,z)-Ebene liegend) und $\vec{d}_y$ (parallel zur y-Achse) gekippt, wobei $\vec{d}_y$ die Achse des Kipphalters sei. Der einfallende Elektronenstrahl sei parallel zur (-z)-Achse (s. Abb. A.1).

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit nehmen wir an, daß $\vec{a}_1$ bereits parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet wurde, also $\vec{a}_1 = (0, 0, 1)$. Transformiert man dies in das Koordinatensystem $(\vec{d}_x, \vec{d}_y, \vec{d}_z)$, erhält man für $\vec{a}_1$ die Darstellung: $\vec{a}_1 = (\sin \phi_y^{initial}, 0, \cos \phi_y^{initial})$. $\vec{a}_2$ werde durch Drehungen um Winkel $\Delta\phi_x$ und $\Delta\phi_y$ um die $\vec{d}_x$ - bzw. $\vec{d}_y$ -Achsen erreicht. Folglich gilt $\vec{a}_2 = D_x(\Delta\phi_x)D_y(\Delta\phi_y)\vec{a}_1$, wobei $D_i(\Delta\phi_i)$ die üblichen 3×3 Drehmatrizen um die $\vec{d}_i$ -Achsen bezeichnen.

Da wir am Winkel Θ zwischen $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ interessiert sind, berechnen wir nun das Skalarprodukt zwischen beiden Vektoren:

$$\begin{aligned} \cos \Theta = \vec{a}_1 \vec{a}_2 = & \cos \Delta\phi_y \sin^2 \phi_y^{initial} + \sin \Delta\phi_y \cos \phi_y^{initial} \sin \phi_y^{initial} - \\ & \cos \Delta\phi_x \sin \Delta\phi_y \cos \phi_y^{initial} \sin \phi_y^{initial} + \cos \Delta\phi_x \cos \Delta\phi_y \cos^2 \phi_y^{initial}. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Durch Anwendung der üblichen Additionstheoreme für trigonometrische Funktionen erhält man die etwas übersichtlichere Formel:

$$\Theta = 2 \arcsin \sqrt{\sin^2(\Delta\phi_y/2) + \sin^2(\Delta\phi_x/2) \cos \phi_y^{initial} \cos(\phi_y^{initial} + \Delta\phi_y)}, \quad (\text{A.2})$$

die (von einer suggestiveren Vorzeichenkonvention abgesehen) mit der von Mayer [203] übereinstimmt. In dieser Arbeit wurde die Formel jedoch auf eine andere, mehr geometrische Weise hergeleitet.

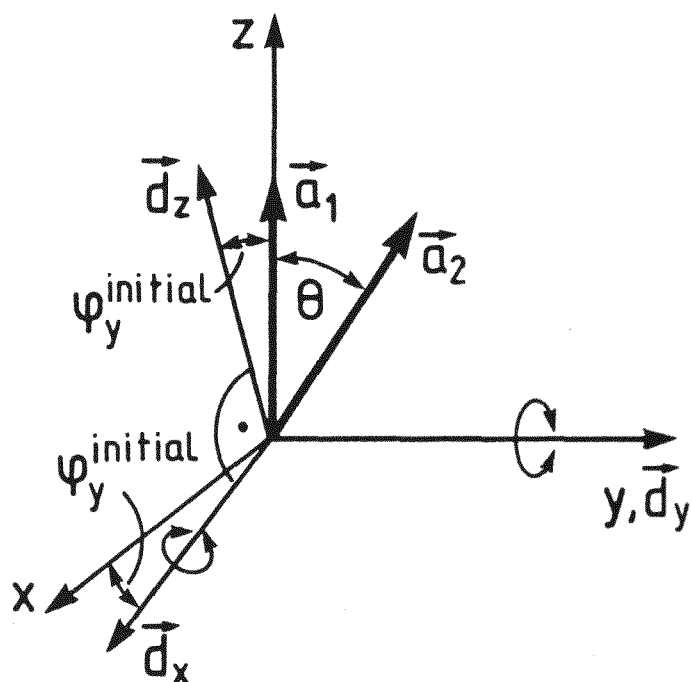


Abbildung A.1: Schematische Zeichnung der Probenhaltergeometrie mit den verwendeten Kippwinkeln.

Anhang B

Neu entdeckte kristalline Approximanten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch zwei bisher unbekannte Approximanten der dekalagonalen Phase entdeckt, die im folgenden vorgestellt werden sollen.

Statt mit den üblichen 15 g-Schmelzlingen wurde auch einmal der Versuch unternommen, einen as-cast Schmelzling mit 90 g Gewicht herzustellen. Ein metallographischer Querschnitt zeigte jedoch deutlich, daß Entmischungsreaktionen stattgefunden hatten. Im unteren Teil des Schmelzings wurde ein Beugungsbild eines Approximanten beobachtet (Abb. B.1), das Ähnlichkeit sowohl mit einer zehnzähligen [00001]-Orientierung der dekalagonalen Phase als auch mit einer [010]-Orientierung der orthorhombischen Al_3Co -Phase [195] aufweist. Für die Gitterparameter ermitteln sich $a = 2.00$ nm und $c = 2.06$ nm, wenn man das beobachtete Bild ebenfalls mit einer [010]-Orientierung einer orthorhombischen Phase identifiziert. Beim Vergleich der Gitterparameter mit denen von Al_3Co fällt auf, daß die Werte des Approximanten genau τ -mal so groß sind wie die entsprechenden Werte von Al_3Co [195]. Analog haben Ma und Kuo schon einen Approximanten in einer Al-Co Legierung gefunden, dessen Gitter in der (010)-Ebene mit τ^2 gegenüber dem von $Al_{13}Co_4$ skaliert war [195].

Bei der Untersuchung einer 400 Std. bei 1000°C getemperten $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$ -Probe wurden Beugungsbilder beobachtet, die auf den ersten Blick die einer [00001]-Orientierung der dekalagonalen Phase zu sein scheinen (Abb. B.2). Bei genauem Hinsehen entdeckt man jedoch ein unterlegtes Netz von sehr schwachen periodischen Reflexen; die Phase ist demnach nicht mehr quasikristallin, sondern kristallin. Die Gitterparameter lassen sich aus Abb. B.2 zu 9.3 nm und 10.5 nm bestimmen; der Winkel zwischen den Achsen beträgt 72° wie beim Mikrokristall-Modell (s. Abschn. 2.2.5). Senkrecht zu dieser Orientierung hat der Approximant die Periodizität von 8.0 nm, die der des Quasikristalls entspricht.

Es bedarf noch weitergehender Untersuchungen, um zu entscheiden, ob dieser Approximant tatsächlich durch den langen Anlaß-Prozess erzeugt wurde oder ob er durch zu langsames Abkühlen aus der dekalagonalen Phase entstand.

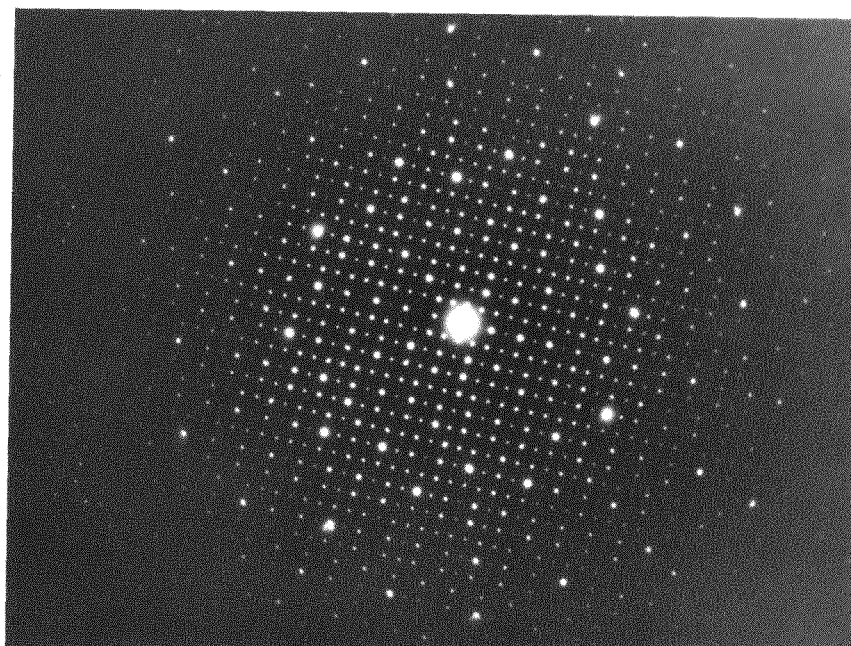


Abbildung B.1: Elektronenbeugungsbild eines Approximanten in $\text{Al}_{62}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}\text{Si}_3$. Das Bild entspricht dem um τ skalierten Bild einer $[010]$ -Orientierung der orthorhombischen Al_3Co -Phase.

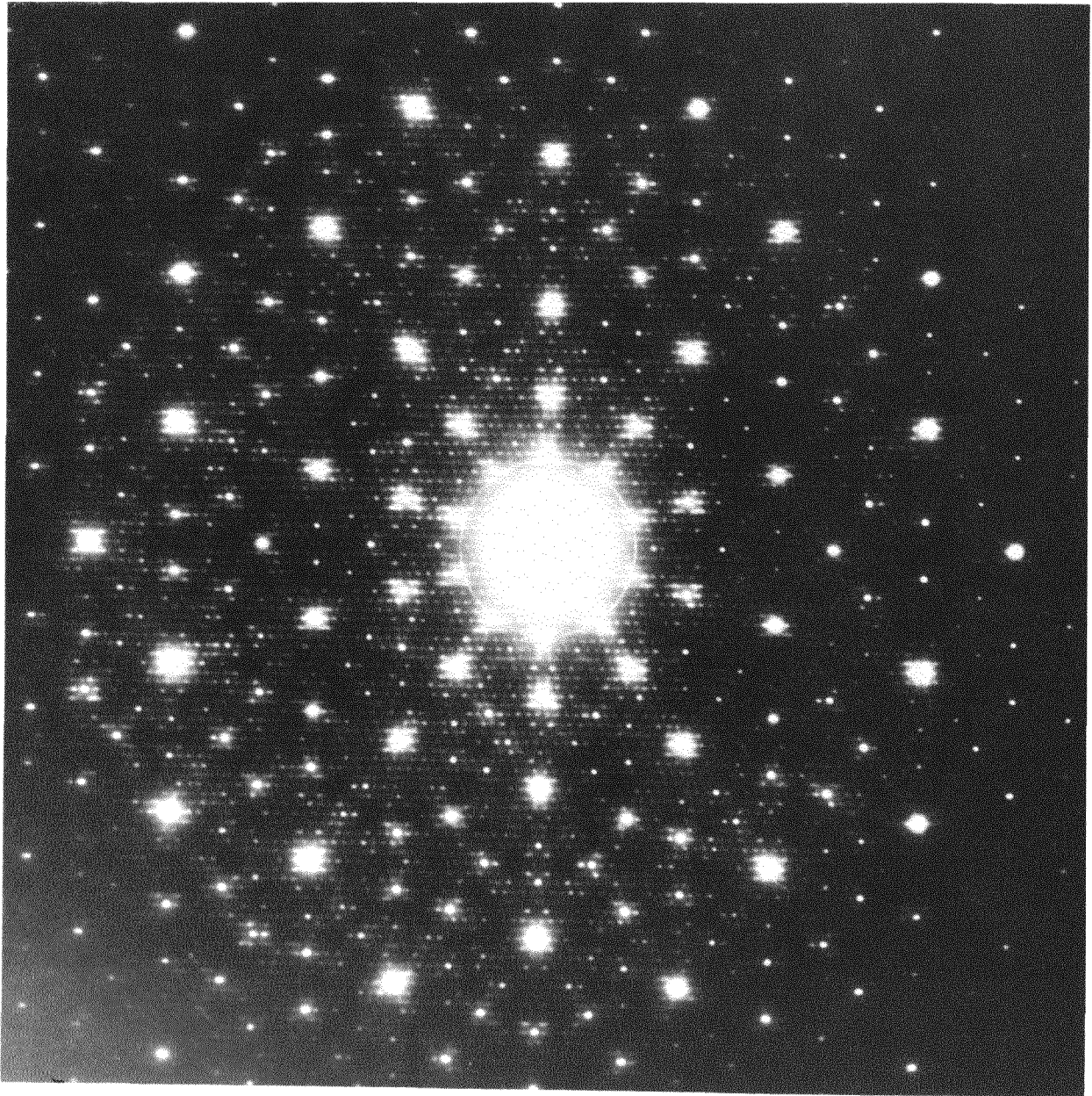


Abbildung B.2: Pseudo-zehnzählige Orientierung eines Approximanten der dekalagonalen Phase in $Al_{68}Co_{21}Cu_{11}$.

Anhang C

Züchtung von Al–Pd–Mn Quasikristallen mit dem Czochralski–Verfahren

Ausgehend von Berichten, denen zufolge sich von der ikosaedrischen Phase in Al–Pd–Mn relativ grosse Ein–Quasikristalle herstellen lassen [18, 316] wurden Versuche zur Czochralski–Züchtung unternommen. Während dieser Arbeiten kam eine Veröffentlichung von Yokoyama et al. [315] heraus, in der derartige Versuche (allerdings sehr vage) beschrieben wurden. Basierend auf dem veröffentlichten Ausschnitt des ternären Al–Pd–Mn Phasendiagramms (Abb. C.1) konnten jedoch erfolgreiche Züchtungsversuche durchgeführt werden. Die ikosaedrische Phase entsteht demnach in einem schmalen Temperaturbereich direkt aus der Schmelze (Abb. C.2).

Für die Züchtung zusammen mit M. Beyß (Institut für Materialentwicklung, KFA Jülich) wurde die Zusammensetzung $Al_{73.5}Pd_{20}Mn_{6.5}$ eingewogen, bei der die ikosaedrische Phase der Zusammensetzung von etwa $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit steht. Die flüssige Phase dominiert, damit die Erstarrung nicht zu schnell fortschreitet und es insbesondere zu möglichst wenig Kristallisation im Tiegel selbst kommt. Angekeimt wurde mit einem durch Kokillenguß hergestellten Stab oder einem zuvor gezogenen Ein–Quasikristall. Zur Keimauslese wurde bei der Züchtung anfangs ein dünner Hals gezogen. Abb. C.3 zeigt einen so hergestellten Ein–Quasikristall von beträchtlichen Ausmaßen. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigten die Abwesenheit von Fremdphasen oder ausgeprägten Korngrenzen; teilweise konnten jedoch Kleinwinkelkorn–grenzen und deren charakteristische Versetzungen nachgewiesen werden.

An ikosaedrischem Al–Pd–Mn wurde bereits eine Reihe von sehr interessanten Ergebnissen gewonnen. Ein ausführlicher Literaturüberblick wird an anderer Stelle gegeben [306]. Mit den oben beschriebenen Quasikristallen wird es möglich sein, eine Reihe von Untersuchungen durchzuführen, für die Proben dieser Abmessungen unbedingt erforderlich sind.

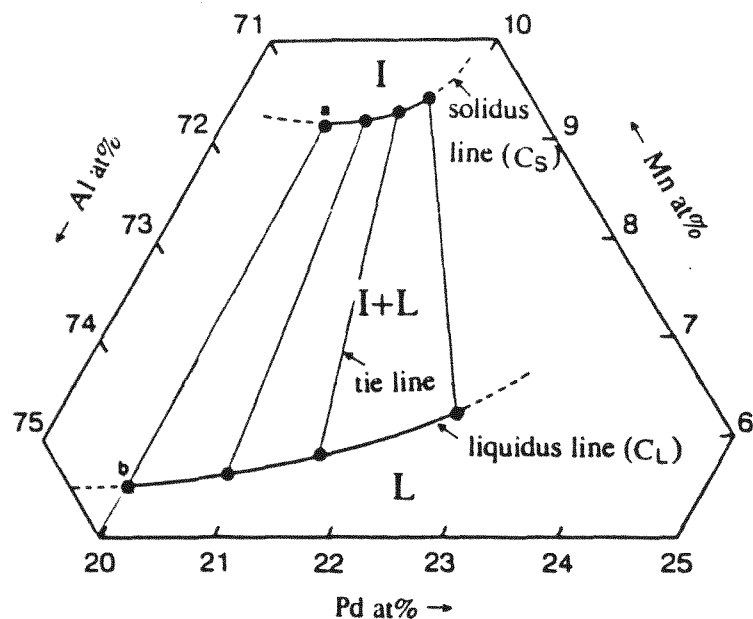


Abbildung C.1: Teil des isothermen Schnitts durch das Al-Pd-Mn Phasendiagramm bei 1123 K (aus [315]).

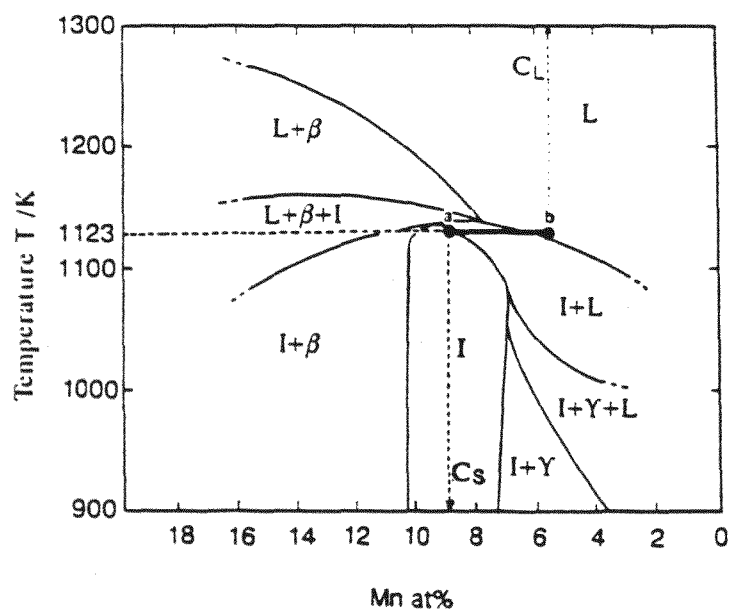


Abbildung C.2: Gleichgewichtsphasendiagramm des pseudobinären $Al_{80-x}Pd_{20}Mn_x$ -Systems. "L" bezeichnet die Flüssigkeit, "I" die ikosaedrische Phase, β kubisches $AlPd$ und γ Al_3Pd ; C_S und C_L sind die Zusammensetzungen der bei 1123 K im Gleichgewicht miteinander stehenden ikosaedrischen und flüssigen Phasen.

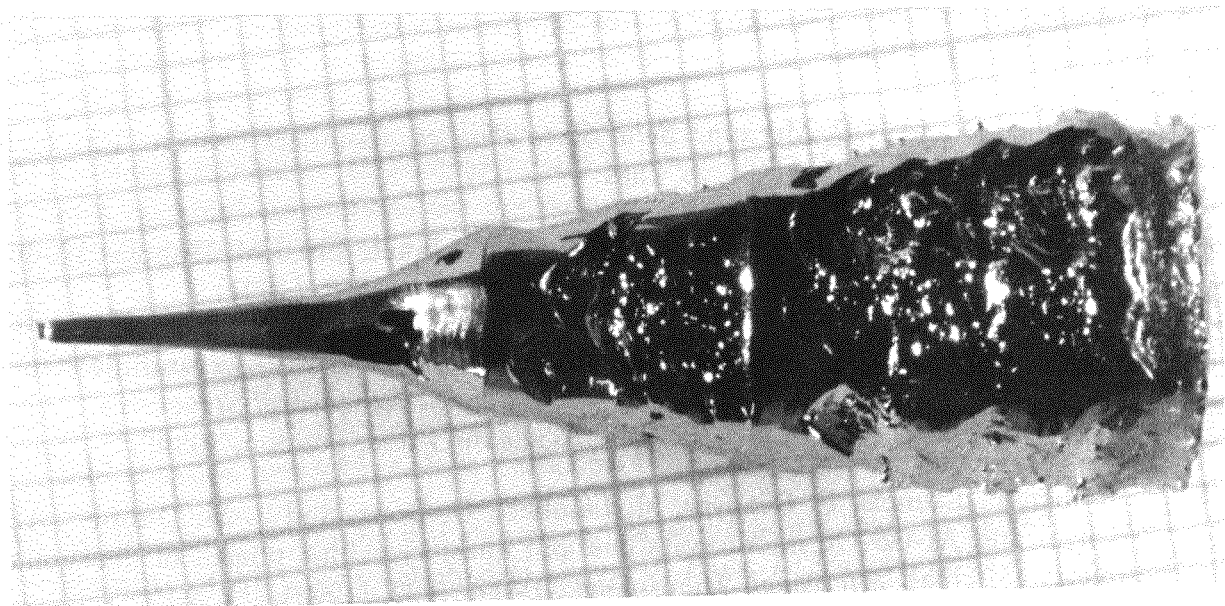


Abbildung C.3: Ein mit der Czochralski-Methode hergestellter Ein-Quasikristall auf Millimeterpapier.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Alexander. Zur Interpretation elektronenmikroskopischer Kontraste bei der Durchstrahlung dünner Kristalle. *Z. Metallkde.*, 51:202–209, (1960).
- [2] H. Alexander. Elektronenmikroskopie eingefrorener Versetzungen. *phys. stat. sol. (a)*, 26:725 – 741, (1968).
- [3] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia / Holt-Saunders Japan, Tokyo, 1981.
- [4] M. Audier, Y. Bréchet, M. de Boissieu, P. Guyot, C. Janot, and J.M. Dubois. Modulated quasicrystalline structure. *Phil. Mag. B*, 63:1375 – 1393, (1991).
- [5] M. Audier and P. Guyot. Quasi-crystal structure models related to crystalline structures. In M.V. Jarić and D. Gratias, editors, *Extended Icosahedral Structures. (Aperiodicity and Order, Vol. 3)*, pages 1 – 36. Academic Press, London, 1989.
- [6] M. Audier, P. Launois, F. Dénoyer, M. Lambert, C. Dong, and J.-M. Dubois. Al-Co-Cu-Si and Al-Co-Cu microcrystalline and quasicrystalline phases of decagonal symmetry. *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 1:417 – 422, (1990).
- [7] M. Audier and B. Robertson. Crystalline to quasicrystalline transformation in an Al-CoCuSi alloy: characteristics of the observed decagonal quasilattice. *Phil. Mag. Lett.*, 64:401 – 409, (1991).
- [8] M. Baake, D. Joseph, and P. Kramer. The Schur rotation as a simple approach to the transition between quasiperiodic and periodic phases. *J. Phys. A*, 24:L961 – L968, (1991).
- [9] P. Bak. Commensurate phases, incommensurate phases and the devil's staircase. *Rep. Prog. Phys.*, 45:587 – 629, (1982).
- [10] P. Bak. Icosahedral crystals: Where are the atoms? *Phys. Rev. Lett.*, 56:861 – 864, (1986).
- [11] P.A. Bancel. Order and disorder in icosahedral alloys. In D.P. DiVincenzo and P.J. Steinhardt, editors, *Quasicrystals. The State of the Art.*, pages 17 – 55. World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1991.

- [12] P.A. Bancel and P.A. Heiney. Icosahedral alloys: phase purity and phason strains. *J. Physique (Paris) Colloque*, 47:C3-341 – 350, (1986).
- [13] P.B. Barna, A. Csanády, U. Timmer, and K. Urban. Nucleation, growth, and structure of Al-Mn quasicrystalline thin films prepared by high-temperature vapor deposition. *J. Mat. Res.*, 7:1115 – 1125, (1992).
- [14] C. Barrett and T.B. Massalski. *Structure of Metals. Crystallographic Methods, Principles and Data*. Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, ³1980.
- [15] P.E. Batson and J. Silcox. Experimental energy-loss function, $\text{Im}[-1/\epsilon(q, \omega)]$, for aluminum. *Phys. Rev. B*, 27:5224 – 5239, (1983).
- [16] R.S. Becker, A.R. Kortan, F.A. Thiel, and H.S. Chen. Scanning tunneling microscopy of decagonal and icosahedral quasicrystals. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9:867 – 873, (1991).
- [17] C. Beeli, F. Gähler, H.-U. Nissen, and P. Stadelmann. Comparison of HREM images and contrast simulations for dodecagonal Ni-Cr quasicrystals. *J. Phys. (France)*, 51:661 – 674, (1990).
- [18] C. Beeli, H.-U. Nissen, and J. Robadey. Stable Al-Pd-Mn quasicrystals. *Phil. Mag. Lett.*, 63:87 – 95, (1991).
- [19] L. Bendersky. Quasicrystals with one-dimensional translational symmetry and a ten-fold rotation axis. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1461 – 1463, (1985).
- [20] M. Bessière, A. Quivy, S. Lefebvre, J. Devaud-Rzepski, and Y. Calvayrac. Thermal stability of Al-Cu-Fe icosahedral alloys. *J. Phys. I (France)*, 1:1823 – 1836, (1991).
- [21] H. Bethge and J. Heyenreich, editors. *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [22] A. Beutelspacher and B. Petri. *Der Goldene Schnitt*. Bibliographisches Institut, Mannheim, Wien, Zürich, 1988.
- [23] M. Beyß and K. Fischer. unveröffentlichte Ergebnisse, Jülich 1992.
- [24] S.B. Bhaduri and J.A. Sekhar. Mechanical properties of large quasicrystals in the Al-Cu-Li system. *Nature*, 327:609 – 610, (1987).
- [25] N.O. Birge, B. Golding, W.H. Haemmerle, H.S. Chen, and J.M. Parsey. Tunneling systems and disorder in quasicrystals. *Phys. Rev. B*, 36:7685 – 7688, (1987).
- [26] J. Bohsung and H.-R. Trebin. Defects in quasicrystals. In M.V. Jarić, editor, *Introduction to the Mathematics of Quasicrystals. (Aperiodicity and Order, Vol. 2)*, pages 183 – 221. Academic Press, London, 1989.

- [27] W. Brandt. Channeling in crystals. *Scient. American*, 238:p. 91 – 98, (1968).
- [28] N.G. de Bruijn. Algebraic theory of Penrose's non-periodic tilings of the plane I. *Kon. Ned. Akad. Wetensch. Proc. A*, 84:39 – 52, (1981).
- [29] N.G. de Bruijn. Algebraic theory of Penrose's non-periodic tilings of the plane II. *Kon. Ned. Akad. Wetensch. Proc. A*, 84:53 – 66, (1981).
- [30] H. Bückle. *Mikrohärteprüfung und ihre Anwendung*. Berliner Union, Stuttgart, 1965.
- [31] S.E. Burkov. Structure model of the Al-Cu-Co decagonal quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.*, 67:614 – 617, (1991).
- [32] S.E. Burkov. Modeling decagonal quasicrystals: random assembly of interpenetrating decagonal clusters. *J. Phys. I (France)*, 2:695 – 706, (1992).
- [33] Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Bessière, S. Lefebvre, M. Cornier-Quiquandon, and D. Gratias. Icosahedral AlCuFe alloys: towards ideal quasicrystals. *J. Phys. (France)*, 51:417 – 431, (1990).
- [34] H.-D. Carstanjen. Persönliche Mitteilung, Münster 10.4.1991.
- [35] H.D. Carstanjen. Investigations of hydrogen and deuterium in crystalline solids by fast ion channeling. *Z. Phys. Chem.*, 165:141 – 163, (1989).
- [36] H.D. Carstanjen, R.M. Emrick, R. Grunwald, D. Plachke, and R. Wittmann. Direct confirmation of the quasicrystalline structure of a T-phase quasicrystal by ion channeling combined with Rutherford backscattering. *Phys. Rev. B*, 45:10822 – 10825, (1992).
- [37] H.D. Carstanjen, R.M. Emrick, T. Kupke, D. Plachke, R. Wittmann, and H.-R. Trebin. Ion channeling in T-phase quasicrystals: an investigation by Rutherford backscattering and PIXE. *Nucl. Instr. Methods. B*, 67:173 – 179, (1992).
- [38] H.D. Carstanjen and R. Sizmann. Computer simulations of particle flux and energy peaking. *Radiat. Effects*, 12:225 – 231, (1972).
- [39] W.A. Cassada, Y. Shen, S.J. Poon, and G.J. Shiflet. $Mg_{32}(Zn, Al)_{49}$ -type icosahedral quasicrystals formed by solid-state reaction and rapid solidification. *Phys. Rev. B*, 34:7413 – 7416, (1986).
- [40] K. Chattopadhyay, S. Lele, N. Thangaraj, and S. Ranganathan. Vacancy ordered phases and one-dimensional quasiperiodicity. *Acta metall.*, 35:727 – 733, (1987).
- [41] C.H. Chen, D.C. Joy, H.S. Chen, and J.J. Hauser. Observation of anomalous plasmon linewidth in the icosahedral Al-Mn quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 57:743 – 746, (1986).

- [42] C.H. Chen, J.P. Remeika, G.P. Espinosa, and A.S. Cooper. Observation of dislocationlike images in large-grain quasicrystals of Li-Cu-Al. *Phys. Rev. B*, 35:7737 – 7740, (1987).
- [43] F.F. Chen. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. Volume 1: Plasma Physics*. Plenum Press, New York, London, ²1985.
- [44] H. Chen, S.E. Burkov, Y. He, S.J. Poon, and G.J. Shiflet. High-resolution electron-microscopy study and structure modeling of the stable decagonal Al-Cu-Co quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.*, 65:72 – 75, (1990).
- [45] D. Chescocoe and P.J. Goodhew. *The operation of the transmission electron microscope*. Oxford University Press / Royal Microscopical Society, Oxford, 1984.
- [46] T.C. Choy, J.D. FitzGerald, and A.C. Kalloniatis. The Al-Mn decagonal phase Part 3. Diffraction pattern simulation based on a new index scheme. *Phil. Mag. B*, 58:33 – 46, (1988).
- [47] M. Krajči and T. Fujiwara. Strictly localized eigenstates on a three-dimensional Penrose lattice. *Phys. Rev. B*, 38:12903 – 12907, (1988).
- [48] D.J.H. Cockayne and A. Hons. Dislocations in semiconductors as studied by weak-beam electron microscopy. *J. Physique (Paris) Coll.*, 40:C6-11 – C6-18, (1979).
- [49] D.J.H. Cockayne, I.L.F. Ray, and M.J. Whelan. Investigations of dislocation strain fields using weak beams. *Phil. Mag.*, 20:1265 – 1270, (1992).
- [50] G. Coddens and R. Bellissent. A discussion of phason hopping in icosahedral AlFeCu quasicrystals. *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:557 – 561, (1993).
- [51] G. Coddens, R. Bellissent, Y. Calvayrac, and J.P. Ambroise. Evidence for phason hopping in icosahedral AlFeCu quasi-crystals. *Europhys. Lett.*, 16:271 – 276, (1991).
- [52] G. Coddens and P. Launois. A model for a transition from a quasicrystalline to a microcrystalline state. *J. Phys. I (France)*, 1:993 – 998, (1991).
- [53] J.M. Cowley. *Diffraction physics*. North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1984.
- [54] A. Csanády, V. Stefániay, A. Griger, L. Tomcányi, and B. Albert. Chemical behavior of the crystalline and quasicrystalline intermetallic phases of aluminum alloys. In *8. Internationale Leichtmetalltagung Leoben – Wien 1987*, pages 486 – 492. 1987.
- [55] R. Currat and T. Janssen. Excitations in incommensurate crystal phases. *Solid State Physics*, 41:201 – 302, (1988).
- [56] M. Dai, R. Wang, J. Gui, and Y. Yan. Transmission electron microscopic analysis of stacking faults in a decagonal Al-Co-Ni alloy. *Phil. Mag. Lett.*, 64:21 – 27, (1991).

- [57] M.X. Dai. Convergent beam electron diffraction study of the Burgers vector of dislocations in an icosahedral Al-Cu-Fe alloy. *Phil. Mag. Lett.*, **66**:235 – 240, (1992).
- [58] T.L. Daulton and K.F. Kelton. Decagonal approximate phases in Al-Co-Cu alloys. *Phil. Mag. Lett.*, **63**:257 – 265, (1991).
- [59] T.L. Daulton and K.F. Kelton. Complete stereographic projection of decagonal Al-Mn-Pd. *Preprint*, , (1992).
- [60] T.L. Daulton and K.F. Kelton. The decagonal phase in $(\text{Al,Si})_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ alloys. *Phil. Mag. B*, **66**:37 – 61, (1992).
- [61] T.L. Daulton and K.F. Kelton. First determination of the complete stereographic projection of the $(\text{Al,Si})_{65}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}$ decagonal phase. *Scripta Metall. Mater.*, **26**:13 – 18, (1992).
- [62] T.L. Daulton, K.F. Kelton, and P.C. Gibbons. Decagonal and related phases in Al-Mn alloys: electron diffraction and microstructure. *Phil. Mag. B*, **63**:687 – 714, (1991).
- [63] T.L. Daulton, K.F. Kelton, and P.C. Gibbons. Atomic modeling of the different periodicity decagonal phases. *J. Non-Crystal. Solids*, **153& 154**:15 – 18, (1993).
- [64] T.L. Daulton, K.F. Kelton, S. Song, and E.R. Ryba. Decagonal and decagonal approximant formation as a function of composition in ternary Al-Co-Cu alloys. *Phil. Mag. Lett.*, **65**:55 – 65, (1992).
- [65] F. Dénoyer, G. Heger, and M. Lambert. X-ray diffraction study of slowly solidified icosahedral alloys. In I. Hargittai, editor, *Quasicrystals, networks, and molecules of fivefold symmetry*, pages 69 – 82. VCH Publishers, New York, Weinheim, Cambridge, 1990.
- [66] J. Devaud-Rzepski, M. Cornier-Quiquandon, and D. Gratias. Analysis of dislocations in icosahedral AlCuFe alloy. In M. J. Yacamán, D. Romeu, V. Castaño, and A. Gómez, editors, *Third international conference on quasicrystals, Vista Hermosa, Mexico*, pages 498 – 515. World Scientific, Singapore, 1990.
- [67] D.P. DiVincenzo and P.J. Steinhardt, editors. *Quasicrystals. The State of the Art*. World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1991.
- [68] C. Dong. Persönliche Mitteilung, Jülich 16.8.1991.
- [69] C. Dong, J.M. Dubois, M. de Boissieu, and C. Janot. Phase transformations and structure characteristics of the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Co}_{17.5}$ decagonal phase. *J. Phys. Cond. Matt.*, **3**:1665 – 1673, (1991).
- [70] C. Dong, J.M. Dubois, S.S. Kang, and M. Audier. The orthorhombic approximant phases of the decagonal phase. *Phil. Mag. B*, **65**:107 – 126, (1992).

- [71] J.M. Dubois, C. Dong, C. Janot, B. de Boissieu, and M. Audier. The reversible crystal-quasicrystal transitions in icosahedral Al-Cu-Fe alloys. *Phase Transitions*, 32:3 – 28, (1991).
- [72] J.M. Dubois, S.S. Kang, and J. von Stebut. Quasicrystalline low friction coatings. *J. Mat. Sci. Lett.*, 10:537 – 541, (1991).
- [73] B. Dubost, J.-M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort, and M. Audier. Large AlCuLi single quasicrystals with triacontrahedral solidification morphology. *Nature*, 324:48 – 50, (1986).
- [74] S. Ebalard and F. Spaepen. Long-range chemical ordering in Al-Cu-Fe, Al-Cu-Mn and Al-Cu-Cr quasicrystals. *J. Mater. Res.*, 5:62–73, (1990).
- [75] J.W. Edington. *Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science 1: The Operation and Calibration of the Electron Microscope*. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, 1974.
- [76] J.W. Edington. *Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science 2: Electron Diffraction in the Electron Microscope*. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, 1975.
- [77] J.W. Edington. *Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science 3: Interpretation of the Transmission Electron Micrographs*. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, 1975.
- [78] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias, and M. Harmelin. About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation. *Mat. Sci. Engn. A*, 133:383 – 387, (1991).
- [79] C. von Festenberg. Zur Dämpfung des Al-15 eV-Plasmaverlustes in Abhängigkeit vom Streuwinkel und der Kristallitgröße. *Z. Phys.*, 207:47 – 55, (1967).
- [80] M. Fettweis, P. Launois, F. Dénoyer, R. Reich, J.M. Godard, and M. Lambert. Diffraction patterns of Al-Cu-Co-(Si): Microcrystalline or quasicrystalline phases? *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:24 – 27, (1993).
- [81] K. Fischer. unveröffentlichte Ergebnisse, Jülich 1992.
- [82] M.A. Fradkin. Elastic instability and phason disorder in icosahedral quasicrystals. *Phil. Mag. Lett.*, 64:125 – 128, (1991).
- [83] F.C. Frank and J.S. Kasper. Complex alloy structures regarded as sphere packings I. Definitions and basic principles. *Acta cryst.*, 11:184 – 190, (1958).
- [84] F.C. Frank and J.S. Kasper. Complex alloy structures regarded as sphere packing II. Analysis and classification of representative structures. *Acta cryst.*, 12:483 – 499, (1959).

- [85] F. Frey and W. Steurer. Disorder diffuse scattering from decagonal phase alloys. *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:600 – 605, (1993).
- [86] J. Friedel. Do metallic quasicrystals and associated Frank and Kasper phases follow the Hume–Rothery rules? *Helv. Phys. Acta*, 61:538 – 556, (1988).
- [87] I. Fromm, L. Reimer, and R. Rennekamp. Investigation and use of plasmon losses in energy filtering transmission electron microscopy. *J. Microscopy*, 166:257 – 271, (1992).
- [88] K.K. Fung, C.Y. Yang, Y.Q. Zhou, J.G. Zhao, W.S. Zhan, and B.G. Shen. Icosahedrally related decagonal quasicrystal in rapidly cooled Al-14-at.-%-Fe alloy. *Phys. Rev. Lett.*, 56:2060 – 2063, (1986).
- [89] F.W. Gayle, A.J. Shapiro, F.S. Biancaniello, and W.J. Boettinger. The Al–Cu–Fe phase diagram: 0 to 25 at. pct Fe and 50 to 75 at. pct Al–equilibria involving the icosahedral phase. *Metall. Trans. A*, 23:2409 – 2417, (1992).
- [90] P.C. Gibbons. Damping of plasmons in the alkali metals: Interband transitions and many–electron interactions. *Phys. Rev. B*, 23:2536 – 2541, (1981).
- [91] P.J. Goodhew. *Thin Foil Preparation for Electron Microscopy (Practical Methods in Electron Microscopy, Vol. 11)*. Elsevier Science Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1985.
- [92] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivy, and P.A. Bancel. The phase diagram and structures of the ternary AlCuFe system in the vicinity of the icosahedral region. *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:482 – 488, (1993).
- [93] B. Grünbaum and C.G. Shephard. *Tilings and Patterns*. W.H. Freeman & Co., New York, 1986.
- [94] B. Grushko. The composition of the decagonal quasicrystalline phase in the Al–Cu–Co alloy system. *Phil. Mag. Lett.*, 66:151 – 157, (1992).
- [95] B. Grushko. A study of the Al–Cu–Co phase diagram and the solidification of alloys containing decagonal phase. *Phase Transitions*, in Druck, (1992).
- [96] B. Grushko. Study of the decagonal phase stability in the Al–Cu–Co–(Si) alloy system. *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:489 – 493, (1993).
- [97] B. Grushko and C. Freiburg. An Al₃Ni₂ phase in the Al–Cu–Co system. *J. Mat. Res.*, 7:1100 – 1103, (1992).
- [98] B. Grushko and K. Urban. Solidification of Al₆₅Cu₂₀Co₁₅ and Al₆₅Cu₁₅Co₂₀ alloys. *J. Mat. Res.*, 6:2629 – 2636, (1991).

- [99] B. Grushko, K. Urban, and C. Freiburg. An Al_3Ni_2 -type phase in the Al-Cu-Co system. *Scripta Metall.*, 25:2533 – 2536, (1991).
- [100] B. Grushko, R. Wittmann, and K. Urban. Decagonal quasicrystalline phase in the Al-Cu-Co alloy system. In *Israel Materials Engineering Conference IMEC VI. Program and Abstracts. (The Dead Sea, Febr. 24 – 25, 1993)*, page Beitrag P2.10.
- [101] B. Grushko, R. Wittmann, and K. Urban. On the solidification of $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$ and $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{19.5}\text{Co}_{14.5}\text{Si}_5$ alloys. *J. Mat. Res.*, 7:2713 – 2723, 1992.
- [102] B. Grushko, R. Wittmann, and K. Urban. Investigation of Al-Cu-Co decagonal phase with low copper content. *Phil. Mag. Lett.*, 67:25 – 33, (1993).
- [103] P. Guyot, P. Kramer, and M. de Boissieu. Quasicrystals. *Rep. Prog. Phys.*, 54:1373 – 1425, (1991).
- [104] R. Haberkern, P. Lindqvist, and G. Fritsch. Transport-properties of quasicrystalline AlCuFe. *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:303 – 307, (1993).
- [105] J. Hafner and M. Krajči. Electronic structure and stability of quasicrystals: Quasiperiodic dispersion relations and pseudogaps. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2321 – 2324, (1992).
- [106] T. Hahn, editor. *International Tables of Crystallography*. D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, ²1987.
- [107] Y. Hatwalne, H.R. Krishnamurthy, R. Pandit, and S. Ramaswamy. Small-angle grain boundaries in quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2699 – 2702, (1989).
- [108] Y. Hatwalne and S. Ramaswamy. Direct tests of the entropic model of quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 65:68 – 71, (1990).
- [109] Y. Hatwalne and S. Ramaswamy. How to see the Burgers vector of a quasicrystal dislocation. *Phil. Mag. Lett.*, 61:169 – 172, (1990).
- [110] L.X. He, X.Z. Li, Z. Zhang, and K.H. Kuo. One-dimensional quasicrystal in rapidly solidified alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1116 – 1118, (1988).
- [111] L.X. He, K. Wu, M. Meng, and K.H. Kuo. Stable Al-Cu-Co decagonal quasicrystals with decaprismatic solidification morphology. *Phil. Mag. Lett.*, 61:15 – 19, (1990).
- [112] L.X. He, Y.K. Wu, and K.H. Kuo. Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{M}_{15}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ or Ni). *J. Mat. Sci. Lett.*, 7:1284 – 1286, (1988).
- [113] Y. He, H. Chen, X.F. Meng, S.J. Poon, and G.J. Shiflet. Stability investigation of a decagonal Al-Cu-Co quasicrystal. *Phil. Mag. Lett.*, 63:211 – 216, (1991).
- [114] Y. He, H. Chen, S.J. Poon, and G.J. Shiflet. The effect of temperature on stability of the Al-Cu-Co decagonal phase. *Phil. Mag. Lett.*, 64:307 – 315, (1991).

- [115] A.K. Head, P. Humble, L.M. Clarebrough, A.J. Morton, and C.T. Forwood. *Computed Electron Micrographs and Defect Identification*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London / American Elsevier Publishing Company, New York, 1973.
- [116] M. von Heimendahl. *Einführung in die Elektronenmikroskopie. Verfahren zur Untersuchung von Werkstoffen und anderen Festkörpern*. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1970.
- [117] C.L. Henley. Quasicrystal order, its origins and its consequences: A survey of current models. *Comm. Cond. Matt. Phys.*, 13:59 – 117, (1987).
- [118] C.L. Henley. Random tiling models. In D.P. DiVincenzo and P.J. Steinhardt, editors, *Quasicrystals. The State of the Art.*, pages 429 – 524. World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1991.
- [119] C.L. Henley and V. Elser. Quasicrystal structure of $(Al, Zn)_{49}Mg_{32}$. *Phil. Mag. B*, 53:L59 – L66, (1986).
- [120] R.W. Hertzberg. *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*. John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1983.
- [121] F. Hippert, L. Kandel, Y. Calvayrac, and B. Dubost. NMR study of the electronic properties and stability of quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2086 – 2089, (1992).
- [122] K. Hiraga. High-resolution electron microscopy of quasicrystals. In D.P. DiVincenzo and P.J. Steinhardt, editors, *Quasicrystals. The State of the Art.*, pages 95 – 110. World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1991.
- [123] K. Hiraga and M. Hirabayashi. Dislocations in an Al-Mn-Si icosahedral quasicrystal observed by high-resolution electron microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26:L155 – L158, (1987).
- [124] K. Hiraga, W. Sun, and F.J. Lincoln. Structural change of Al-Cu-Co decagonal quasicrystal studied by high-resolution electron microscopy. *Jap. J. Appl. Phys.*, 30:L 302 – L 305, (1991).
- [125] T.-L. Ho. Periodic quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.*, 56:468 – 471, (1986).
- [126] C.C. Homes, T. Timusk, X. Wu, Z. Althounian, A. Sahoune, and J.O. Ström-Olsen. Optical conductivity of the stable icosahedral quasicrystal $Al_{63.5}Cu_{24.5}Fe_{12}$. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2694 – 2696, (1991).
- [127] W.G. Hoover, A.J. De Groot, C.G. Hoover, I.F. Stowers, T. Kawai, B.L. Holian, T. Boku, S. Ihara, and J. Belak. Large-scale elastic-plastic indentation simulations via nonequilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. A*, 42:5844 – 5853, (1990).
- [128] E. Hornbogen. *Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie fester Stoffe*. Verlag Chemie, 1971.

- [129] P.R. Howell, D.J. Michel, and J.R. Reed. The decomposition of the $T_2(Al_6CuLi_3)$ phase during conventional ion-beam thinning. *Scripta Metall. Mater.*, 24:1033 – 1038, (1990).
- [130] D. Hull and D.J. Bacon. *Introduction to Dislocations*. Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt/Main, 1984.
- [131] B. Ilshner. *Werkstoffwissenschaften. Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [132] M. Inokuti. Inelastic collisions of fast charged particle with atoms and molecules – The Bethe theory revisited. *Rev. Mod. Phys.*, 43:297 – 347, (1971).
- [133] Instructions JEM-2000EX electron microscope. JEOL, o.J.
- [134] K.N. Ishihara and A. Yamamoto. Penrose patterns and related structures: I. Superstructure and generalized Penrose patterns. *Acta Cryst. A*, 44:508 – 516, (1988).
- [135] T. Ishimasa and H.-U. Nissen. Electron microscopy and image contrast calculation of Al-Mn quasicrystal. *Physica Scripta*, T13:291 – 296, (1986).
- [136] T. Ishimasa, H.-U. Nissen, and Y. Fukano. New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles. *Phys. Rev. Lett.*, 55:511 – 513, (1985).
- [137] C. Janot and J.M. Dubois. Quasicrystals. *J. Phys. F*, 18:2303 – 2343, (1988).
- [138] T. Janssen. Aperiodic crystals: A contradictio in terminis? *Phys. Rep.*, 168:55 – 113, (1988).
- [139] T. Janssen and A. Janner. Incommensurability in crystals. *Adv. Phys.*, 36:519 – 624, (1987).
- [140] M.V. Jarić, editor. *Introduction to Quasicrystals. (Aperiodicity and Order, Vol. 1)*. Academic Press, Boston, San Diego, New York, Berkeley, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988.
- [141] M.V. Jarić, editor. *Introduction to the Mathematics of Quasicrystals. (Aperiodicity and Order, Vol. 2)*. Academic Press, Boston, San Diego, New York, Berkeley, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989.
- [142] M.V. Jarić and D. Gratias, editors. *Extended Icosahedral Structures. (Aperiodicity and Order, Vol. 3)*. Academic Press, Boston, San Diego, New York, Berkeley, London, Sydney, Tokyo, Toronto, 1989.
- [143] K.M. Jasim and E.S. Dwarakadasa. Effect of mechanical properties on the adhesive wear of metals. *J. Mat. Sci. Lett.*, 11:1309 – 1311, (1992).
- [144] S.S. Kang and J.M. Dubois. Compression testing of quasicrystalline materials. *Phil. Mag. A*, 66:151 – 163, (1992).

- [145] S.S. Kang and J.M. Dubois. Pressure-induced phase transitions in quasi-crystals and related compounds. *Europhys. Lett.*, 18:45 – 51, (1992).
- [146] S. Kek. Untersuchungen der Konstitution, Struktur und der thermodynamischen Eigenschaften binärer und ternärer Legierungen der Übergangsmetalle mit Aluminium. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1991.
- [147] S. Kek and J. Mayer. X-ray and electron diffraction investigation on the stable decagonal phase in Co-Ni-Al alloys. *Z. Kristall.*, :im Druck, (1992).
- [148] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1983.
- [149] W. Kleber. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik, Berlin, ¹⁷1990.
- [150] T. Klein, C. Berger, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann. Proximity of a metal-insulator transition in icosahedral phases of high structural quality. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2907 – 2910, (1991).
- [151] T. Klein, A. Gozlan, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, Y. Calvayrac, and A. Quivy. Anomalous transport properties in pure AlCuFe icosahedral phases of high structural quality. *Europhys. Lett.*, 13:129 – 134, (1990).
- [152] M. Kléman. Dislocations and disvections in aperiodic crystals. *J. Phys. I (France)*, 2:69 – 87, (1992).
- [153] M. Kléman, Y. Gefen, and A. Pavlovitch. Topological defects in non-Haüyian crystallography: The two-dimensional case. *Europhys. Lett.*, 1:61 – 69, (1986).
- [154] M. Kléman and Ch. Sommers. Dislocations in a Penrose lattice. *Acta. metall. mater.*, 39:287 – 293, (1991).
- [155] M. Kléman, W. Staiger, and D. Yu. Electron microscopy diffraction contrast in quasicrystals: some rules. *J. Phys. I (France)*, 2:537 – 543, (1992).
- [156] A. Knupfer and P. Kramer. On the relation between decagonal and icosahedral quasicrystals. *Mod. Phys. Lett. B*, 5:1543 – 1551, (1991).
- [157] H. Koizumi, T. Suzuki, K. Kimura, and S. Takeuchi. Ultrasonic velocity in large-grained Al-Li-Cu quasi-crystal. *J. Non-Cryst. Sol.*, 117/118:801 – 803, (1990).
- [158] A.R. Kortan, R.S. Becker, F.A. Thiel, and H.S. Chen. Real-space atomic structure of a two-dimensional decagonal quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.*, 64:200 – 203, (1990).
- [159] F. Köster and [H. Opielka]. Untersuchung des Verformungsverhaltens an $Al_{62}Co_{15}Cu_{20}Si_3$. Persönliche Mitteilung vom 15.10.1991.
- [160] U. Köster, W. Liu, H. Liebertz, and M. Michel. Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phase in Al-Cu-Fe alloys. *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:446 – 452, (1993).

- [161] D. Krahl. Abbildende Energiefilterung in der Materialkunde. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 21:84 – 90, (1990).
- [162] P. Kramer. Persönliche Mitteilung, Stuttgart 25.1.1991.
- [163] P. Kramer and R. Neri. On periodic and non-periodic space fillings of E^m obtained by projection. *Acta Cryst. A*, 40:580–587, (1984).
- [164] P. Kramer and M. Schlottmann. Dualization of Voronoi domains and Klotz construction: The general method for the generation of proper space fillings. *J. Phys. A*, 22:L1097 – L1102, (1989).
- [165] K.J. Krane. Dispersion and damping of volume plasmons in polycrystalline aluminium and indium. *J. Phys. F*, 8:2133 – 2137, (1978).
- [166] S. Kujawa, D. Krahl, H. Niedrig, and E. Zeitler. Second-rank aberrations of a magnetic imaging energy filter: measurement and correction. *Optik*, 86:39 – 46, (1990).
- [167] J. Kumpfert. Tribologisches Verhalten und mechanische Eigenschaften einer amorphen und nachfolgend angelassenen $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ Legierung. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1989.
- [168] T. Kupke, U. Peschke, H.-D. Carstanjen, and H.-R. Trebin. Feasibility of fast-particle channeling in quasicrystals. *Phys. Rev. B*, 43:13758 – 13761, (1991).
- [169] M. Lambert and F. Dénoyer. Pavages plans et quasi-cristaux. *Contes Rendus Academie des Sciences Paris*, 309:1463 – 1467, (1989).
- [170] P. Lanco, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot, and A. Sulpice. High resistivity and diamagnetism in AlPdMn icosahedral phase. *Europhys. Lett.*, 18:227 – 232, (1992).
- [171] L.D. Landau and E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band X: Physikalische Kinetik*. Akademie Verlag, Berlin, 1983.
- [172] L.D. Landau and E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band VII: Elastizitätstheorie*. Akademie Verlag, Berlin, ⁵1983.
- [173] L.D. Landau and E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band V: Statistische Physik Teil 1*. Akademie Verlag, Berlin, ⁶1984.
- [174] S. Lanio. High-resolution imaging magnetic energy filters with simple structure. *Optik*, 73:99 – 107, (1986).
- [175] P. Launois. Persönliche Mitteilung, Paris 19.11.1992.
- [176] P. Launois, M. Audier, F. Dénoyer, C. Dong, J.M. Dubois, and M. Lambert. Decagonal phases: Non-quasi-crystalline microcrystalline state in an Al-Cu-Co-Si alloy. *Europhys. Lett.*, 13:629 – 634, (1990). Erratum: *Europhys. Lett.* 14, 283 (1991).

- [177] B.R. Lawn and V.R. Howes. Elastic recovery at hardness indentations. *J. Mat. Sci.*, 16:2745 – 2752, (1981).
- [178] B. Legendre and M. Harmelin. Aluminum–Cobalt–Iron. In G. Petzow and G. Effenberg, editors, *Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams Vol. 4: Al–Cd–Cd to Al–Cu–Ru*, pages 475 – 489. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991.
- [179] G. Lehmppfuhl, D. Krah, and M. Swoboda. Electron microscopic channeling imaging of thick specimens with medium–energy electrons in an energy–filter microscope. *Ultramicroscopy*, 31:161 – 168, (1991).
- [180] P.W. Leung, C.L. Henley, and G.V. Chester. Dodecagonal order in a two–dimensional Lennard–Jones system. *Phys. Rev. B*, 39:446 – 458, (1989).
- [181] D. Levine, T.C. Lubensky, S. Ostlund, P.J. Steinhardt, and J. Toner. Elasticity and dislocations in pentagonal and icosahedral quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 54:1520, (1985).
- [182] D. Levine and P.J. Steinhardt. Quasicrystals: A new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.*, 53:2477 – 2480, (1984).
- [183] L.E. Levine, P.C. Gibbons, and K.F. Kelton. Electron–energy–loss spectroscopy studies of icosahedral–phase plasmons. *Phys. Rev. B*, 40:9338 – 9341, (1989).
- [184] X.Z. Liao, K.H. Kuo, H. Zhang, and K. Urban. A new orthorhombic phase in Al–Cu–Co representing a rational approximant to the decagonal quasicrystalline phase. *Phil. Mag. B*, 66:549 – 558, (1992).
- [185] D.S. Lin and H. Wilman. The effects of age–hardening and work–hardening on the friction and wear of Al–4 wt. % Cu during abrasion. *Wear*, 11:323 – 335, (1969).
- [186] P.J. Lin and L.A. Bursill. Computer–simulated images of icosahedral, pentagonal, and decagonal clusters of atoms. In I. Hargittai, editor, *Quasicrystals, networks, and molecules of fivefold symmetry*, pages 49 – 67. VCH Publishers, New York, Weinheim, Cambridge, 1990.
- [187] S. Lin, X. Wang, L. Li, D. Zhang, L.X. He, and K.H. Kuo. Anisotropic transport properties of a stable two–dimensional quasicrystal: $\text{Al}_{62}\text{Si}_3\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$. *Phys. Rev. B*, 41:9625 – 9627, (1990).
- [188] W. Liu. Mechanische Eigenschaften von Quasikristallen. Vortrag auf dem 4. Treffen über T–Phasen–Quasikristalle, Blaubeuren, 1.9.1992.
- [189] W. Liu and U. Köster. Zerfallsreaktionen der ikosaedrischen Quasikristalle in Al–Cu–Fe–Legierungen. *Z. Metallkde.*, 82:790 – 798, (1991).
- [190] W. Liu, U. Köster, F. Müller, and M. Rosenberg. Quasicrystalline and crystalline phases in $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}(\text{Fe}, \text{Cr})_{15}$ alloys. *phys. stat. sol. (a)*, 132:17 – 34, (1992).

- [191] M.H. Loretto. *Electron beam analysis of materials*. Chapman and Hall, London, New York, 1984.
- [192] S.S. Lu and T. Chang. Crystal structure changes in the τ -phase of aluminium-copper-nickel alloys. *Scientia Sinica*, 6:431 – 463, (1957).
- [193] T.C. Lubensky, S. Ramaswamy, and J. Toner. Hydrodynamics of icosahedral quasicrystals. *Phys. Rev. B*, 32:7444 – 7452, (1985).
- [194] R. Lück and S. Kek. Magnetothermal analysis of the decagonal phases of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ and $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$. *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:329 – 333, (1993).
- [195] X.L. Ma and K.H. Kuo. Decagonal quasicrystal and related crystalline phases in slowly solidified Al-Co alloys. *Metall. Trans. A*, 23:1121 – 1128, (1992).
- [196] A. Mackay. Possible worlds. In M. José Yacaman, D. Romeu, V. Castaño, and A. Gómez, editors, *Quasicrystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter. Third International Meeting on Quasicrystals, 29 May – 2 June, 1989 Vista Hermosa, Mexico*, pages 2 – 19. World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1990.
- [197] A.L. Mackay. Crystallography and the Penrose pattern. *Physica A*, 114:609 – 613, (1982).
- [198] R.K. Mandal and S. Lele. On the six-dimensional lattice of the decagonal phase. *Phil. Mag. B*, 63:513 – 527, (1991).
- [199] E.H. du Marchie van Voorthuysen, P.J.M. Smulders, R.D. Werkman, J.L. de Boer, and S. van Smaalen. Channeling in quasicrystals. *Nucl. Instr. Meth. B*, 64:261 – 265, (1992).
- [200] M.J. Marcinkowski and L. Zwell. Transmission electron microscopy study of the off-stoichiometric Cu_3Au superlattices. *Acta Metall.*, 11:373 – 390, (1963).
- [201] S. Martin, A.F. Hebard, A.R. Kortan, and F.A. Thiel. Transport properties of $\text{Al}_{65}\text{Co}_{15}\text{Cu}_{20}$ and $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ decagonal quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 67:719 – 722, (1991).
- [202] T.B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1*. American Society for Metals, Metals Park, 1986.
- [203] J. Mayer. Phasenumwandlungen in Ni-Mo- und quasikristallbildenden Al-Legierungen. In-situ Untersuchungen in einem Hochspannungselektronenmikroskop. Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Physik, Stuttgart, 1988.
- [204] J. Mayer, A. Csanady, and K. Urban. Determination of the angles between the quasicrystal zone axes of the decagonal phase in Al-Mn alloys. *J. Mat. Res.*, 5:57 – 61, (1990).

- [205] R. Meingast and H. Alexander. Dissociated dislocations in Germanium. *phys. stat. sol. (a)*, 17:229 – 236, (1973).
- [206] N.D. Mermin. The space groups of icosahedral quasi-crystals and cubic, orthorhombic, monoclinic, and triclinic crystals. *Rev. Mod. Phys.*, 64:3 – 49, (1992).
- [207] D.J. Michel, P.R. Howell, and J.R. Reed. On the effect of low-dose ion-beam thinning on the stability of the $T_2(Al_6CuLi_3)$ phase in dilute Al-Li-Cu alloys. *Scripta Metall. Mater.*, 24:1039 – 1044, (1990).
- [208] R. Mikulla, J. Roth, and H.-R. Trebin. Simulation von Scherspannungen in zwei-dimensionalen Quasikristallen. Vortrag auf der 56. Physikertagung, Regensburg, 18.3.1992.
- [209] M. Mori, K. Kamiya, S. Matsuo, T. Ishimasa, H. Nakano, H. Fujiimoto, and H. Inokuchi. Resonant photoemission study of the Al-Cu-Fe icosahedral phase. *J. Phys. Cond. Matt.*, 4:L157 – L162, (19).
- [210] P. Morin, M. Pitaval, D. Besnard, and G. Fontaine. Electron-channelling imaging in scanning electron microscopy. *Phil. Mag. A*, 40:511 – 524, (1979).
- [211] T. Motsch, F. Dénoyer, P. Launois, and M. Lambert. Icosahedral non-quasicrystalline Al-Cu-Fe. *J. Phys. I (France)*, 2:861 – 870, (1992).
- [212] N.K. Mukhopadhyay, K. Chattopadhyay, and S. Ranganathan. A new indexing system for decagonal quasicrystals. In M. J. Yacamán, D. Romeu, V. Castaño, and A. Gómez, editors, *Third international conference on quasicrystals, Vista Hermoza, Mexico*, pages 212 – 221. Singapore: World Scientific, 1990.
- [213] N.K. Mukhopadhyay, S. Ranganathan, and K. Chattopadhyay. On the short-range order in Al-Mn quasicrystals during low-temperature annealing. *Phil. Mag. Lett.*, 56:121 – 127, (1987).
- [214] N.K. Mukhopadhyay, S. Ranganathan, and K. Chattopadhyay. Evolution of superlattice order in Al-Mn quasicrystals and its relation to face-centred icosahedral quasicrystals. *Phil. Mag. Lett.*, 60:207 – 211, (1989).
- [215] D.E. Newbury, D.C. Joy, P. Echlin, C.E. Fiori, and J.I. Goldstein. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York, London, 1986.
- [216] K. Niihara. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *J. Mat. Sci. Lett.*, 2:221 – 223, (1983).
- [217] K. Niihara, R. Morena, and D.P.H. Hasselman. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1:13 – 16, (1982).

- [218] H. Nöcker and E. Hornbogen. Reibungs- und Verschleißmessungen mit Hilfe einer metallographischen Kratzermethode / Friction and wear measurements with a new metallographic scratching method. *Pract. Metallography*, 26:455 – 463, (1989).
- [219] Z. Olami. A local growth process for quasi-crystals. *Europhys. Lett.*, 16:361 – 366, (1991).
- [220] I.A. Ovid'ko. Plastic deformation and decay of dislocations in quasi-crystals. *Mater. Sci. Engn. A*, 154:29 – 33, (1992).
- [221] T. Pausch, A. Schulte, P. Löbl, E. Lüscher, G. Fritsch, and H. Cerva. The electrical resistivity of icosahedral $Al_{86}Mn_{14}$ alloys as a function of temperature and magnetic field. *Z. Phys. Chem.*, 157:861 – 866, (1988).
- [222] R. Penrose. The rôle of aesthetics in pure and applied mathematical research. *Inst. of Math. and its Applic. Bull.*, 10:266 – 271, (1974).
- [223] R. Penrose. Pentaplexy. A class of non-periodic tilings of the plane. *Math. Intell.*, 2:32 – 37, (1979).
- [224] R. Penrose. Tilings and quasicrystals: A non-local growth problem. In M.V. Jarić, editor, *Introduction to the Mathematics of Quasicrystals. (Aperiodicity and Order, Vol. 2)*, pages 53 – 80. Academic Press, London, 1989.
- [225] D. Pines. *Elementary Excitations in Solids*. W.A. Benjamin, New York, Amsterdam, 1963.
- [226] S.J. Poon. Electronic properties of quasicrystals. an experimental overview. *Advances in Physics*, 41:303 – 363, (1992).
- [227] P. Pradère, J.F. Revol, L. Nguyen, and R. St. John Manley. Lattice imaging of poly-4-methyl-pentene-1 single crystals: Use and misuse of Fourier averaging techniques. *Ultramicroscopy*, 25:69 – 80, (1988).
- [228] M. Quilichini, B. Hennion, G. Heger, S. Lefebvre, and A. Quivy. Inelastic neutron scattering study of icosahedral AlFeCu quasicrystal. *J. Phys. II (France)*, 2:125 – 130, (1992).
- [229] D.A. Rabson, N.D. Mermin, D.S. Rokhsar, and D.C. Wright. The space groups of axial crystals and quasicrystals. *Rev. Mod. Phys.*, 63:699 – 733, (1991).
- [230] H. Raether. *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
- [231] Q. Ran. Aluminum-Cobalt-Copper. In G. Petzow and G. Effenberg, editors, *Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams Vol. 4: Al-Cd-Ce to Al-Cu-Ru*, pages 168 – 174. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991.

- [232] S. Ranganathan, A. Singh, J. Mayer, and K. Urban. Electron diffraction patterns from the Al-Mn decagonal phase. *Phil. Mag. Lett.*, **60**:261 – 267, (1989).
- [233] K.N. Rao and J.A. Sekhar. Comparative wear behaviour of aluminum alloys. *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**:1186 – 1188, (1986).
- [234] F. Raschewski. persönliche Mitteilung, Jülich 8.10.1992.
- [235] I.L.F. Ray and D.J.H. Cockayne. The dissociation of dislocations in silicon. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **325**:543 – 554, (1971).
- [236] L. Reimer. *Transmission electron microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.
- [237] L. Reimer. *Scanning electron microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
- [238] L. Reimer. Energy-filtering transmission electron microscopy. *Adv. Electronics and Electron Physics*, **81**:43 – 126, (1991).
- [239] L. Reimer, I. Fromm, and R. Rennekamp. Operation modes of electron spectroscopic imaging and electron energy-loss spectroscopy in a transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, **24**:339 – 354, (1988).
- [240] L. Reimer and R. Rennekamp. Imaging and recording of multiple scattering effects by angular-resolved electron energy-loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, **28**:258 – 265, (1989).
- [241] J. Reyes-Gasga, A. Lara, H. Riveros, and M. José-Yacamán. Characterization of the decagonal quasi-crystalline phase of the $\text{Al}_{62}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{15}\text{Si}_3$ alloy by TEM. *Mat. Sci. Eng. A*, **150**:87 – 99, (1992).
- [242] G.A.M. Reynolds, B. Golding, A.R. Kortan, and J.M. Parsey. Isotropic elasticity of the Al-Cu-Li quasicrystal. *Phys. Rev. B*, **41**:1194 – 1195, (1990).
- [243] M. Ronchetti and M.V. Jarić. Defect generation during quasicrystal growth. In M.V. Jarić and S. Lundqvist, editors, *Proceedings of the Anniversary Adriatico Research Conference on Quasicrystals, ICTP, Trieste, Italy, 4 – 7 July 1989*, pages 227 – 241. World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1990.
- [244] J. Roth, J. Stadler, R. Schilling, and H.-R. Trebin. Die Stabilität von ikosaedrischen und dekadagonalen Quasikristallen. Vortrag auf der 56. Physikertagung, Regensburg, 18.3.1992.
- [245] P. Sainfort and P. Guyot. Low electron energy loss spectroscopy of quasicrystalline AlLiCu alloys. *Scripta Metall.*, **21**:1517 – 1522, (1987).
- [246] S. Sathish, A. Kulik, and G. Gremaud. Elastically isotropic Al-Li-Cu quasicrystal. *sol. stat. comm.*, **77**:403 – 407, (1991).

- [247] T. Sato and A. Kamio. High resolution electron microscopy of phase decomposition microstructures in aluminium-based alloys. *Mat. Sci. Engn. A*, 146:161 – 180, (1991).
- [248] R.J. Schaefer and L.A. Bendersky. Metallurgy of quasicrystals. In M.V. Jarić, editor, *Introduction to Quasicrystals. (Aperiodicity and Order, Vol. 1)*, pages 111 – 142. Academic Press, London, 1988.
- [249] M. Schandl. Mechanische Eigenschaften und thermische Stabilität quasikristalliner Al-Mn-, Al-Mn-Si- und Al-Cu-Fe-Legierungen. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1990.
- [250] M. Schandl, H. Vollmer, and E. Hornbogen. Unveröffentlichte Messungen.
- [251] P. Schloßmacher. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Gitterbaufehlern in GaAs. Forschungszentrum Jülich, 1991.
- [252] J.A. Sekhar, K.N. Rao, T. Rajasekharan, and V.S. Bai. Some characteristics of icosahedral aluminum alloys. *Mat. Res. Bull.*, 20:1109 – 1114, (1985).
- [253] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 53:1951 – 1953, (1984).
- [254] D. Shechtman and I.A. Blech. The microstructure of rapidly solidified Al_6Mn . *Met. Trans. A*, 16:1005 – 1012, (1985).
- [255] T. Shibuya, T. Hashimoto, and S. Takeuchi. Anisotropic conductivity in a decagonal quasicrystal of $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59:1917 – 1920, (1990).
- [256] T. Shibuya, T. Hashimoto, and S. Takeuchi. Plastic deformation of Al-Ru-Cu quasicrystals. *Jap. J. Appl. Phys.*, 29:L349 – L 351, (1990).
- [257] D.J. Skinner and M. Zedalis. Elastic modulus versus melting temperature in aluminum based intermetallics. *Scr. Metall.*, 22:1783 – 1785, (1988).
- [258] R.V. Skolozdra, A.P. Prevarskii, and E.E. Cherkashin. [The cobalt-copper-aluminum ternary system]. In N.V. Ageev, editor, *Diagrammi Sostoyanya Metallicheskich Sistem, Mater. Vses. Soveshch., 4th Meeting Data 1969*, pages 167 – 169. Nauka, Moscow, 1971. [in Russisch].
- [259] A.P. Smith. Stable one-component quasicrystals. *Phys. Rev. B*, 43:11635 – 11641, (1991).
- [260] J.E.S. Socolar, T.C. Lubensky, and P.J. Steinhardt. Phonons, phasons, and dislocations in quasicrystals. *Phys. Rev. B*, 34:3345 – 3360, (1986).
- [261] J.E.S. Socolar and P.J. Steinhardt. Quasicrystals. II. Unit-cell configurations. *Phys. Rev. B*, 34:617 – 647, (1986).

- [262] J.E.S. Socolar, P.J. Steinhardt, and D. Levine. Quasicrystals with arbitrary orientational symmetry. *Phys. Rev. B*, 32:5547 – 5550, (1985).
- [263] A. Sommerfeld. *Vorlesungen über theoretische Physik, Band II: Mechanik der deformierbaren Medien*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, ⁵1963.
- [264] S. Song and E.R. Ryba. Structural repeat units and repeat schemes for the Al–Cu–Co decagonal phase and its crystalline approximants. *Phil. Mag. Lett.*, 65:85 – 93, (1992).
- [265] S. Song, L. Wang, and E.R. Ryba. Twinning in the structure of the 'decagonal' phase $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$. *Phil. Mag. Lett.*, 63:335 – 344, (1991).
- [266] K.-H. Speidel. *Festkörperphysik mit Teilchenbeschleunigern Teil II*. Physik Department E12, Technische Universität München, 1986.
- [267] K.J. Standburg, L.-H. Tang, and M.V. Jarić. Phason elasticity in entropic quasicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 63:314 – 317, (1989).
- [268] D. Stenkamp. Mikrostrukturelle Charakterisierung von Silizium–Germanium–Kristallen. Diplomarbeit, Forschungszentrum Jülich, 1990.
- [269] P.W. Stephens. The icosahedral glass model. In M.V. Jarić and D. Gratias, editors, *Extended Icosahedral Structures. (Aperiodicity and Order, Vol. 3)*, pages 37 – 104. Academic Press, London, 1989.
- [270] P.W. Stephens and A.I. Goldman. Sharp diffraction maxima from an icosahedral glass. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1168 – 1171, (1986).
- [271] W. Steurer. Five-dimensional Patterson analysis of the decagonal phase of the system Al–Mn. *Acta Cryst. B*, 45:534 – 542, (1989).
- [272] W. Steurer. The structure of quasicrystals. *Z. Kristallogr.*, 190:179 – 234, (1990).
- [273] W. Steurer. Comparative structure analysis of several decagonal phases. *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:92 – 97, (1993).
- [274] W. Steurer, T. Haibach, B. Zhang, S. Kek, and R. Lück. The structure of decagonal $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$. eingereicht bei *Acta Cryst. B*, (1992).
- [275] W. Steurer and K.H. Kuo. Five-dimensional structure analysis of decagonal $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$. *Acta Cryst. B*, 46:703 – 712, (1990).
- [276] W. Steurer and K.H. Kuo. Five-dimensional structure refinement of decagonal $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$. *Phil. Mag. Lett.*, 62:175 – 182, (1990).
- [277] W. Steurer and J. Mayer. Single crystal X-ray study of the decagonal phase of the system Al–Mn. *Acta Cryst. B*, 45:355 – 359, (1989).

- [278] K. Sturm. Electron energy loss in simple metals and semiconductors. *Advances in Physics*, 31:1 – 64, (1982).
- [279] K. Sturm. Wechselwirkung von Licht und Materie. In *Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie*, pages 3.1 – 3.60. Forschungszentrum Jülich, 1992.
- [280] K. Suzuki, M. Ichihara, K. Kimura, and S. Takeuchi. Direct observation of fracture process in quasicrystalline alloy. *Key Engineering Materials*, 13-15:237 – 240, (1987).
- [281] S. Takeuchi, H. Iwanaga, and T. Shibuya. Hardness of quasicrystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30:561 – 562, (1991).
- [282] J. Tartas and E. J. Knystautas. Predicting quasicrystals with quantum structural diagrams. *J. Mater. Res.*, 6:1219 – 1229, (1991).
- [283] G. Van Tendeloo, J. Menon, A. Singh, and S. Ranganathan. Electron diffraction studies of variable periodicity in decagonal quasicrystals in aluminum-cobalt alloys. *Phase Transitions*, 16/17:59 – 65, (1989).
- [284] U. Timmer. Herstellung und elektronenmikroskopische Untersuchung dünner Quasikristallschichten. Diplomarbeit, Institut für Mikrostrukturforschung des Forschungszentrums Jülich, 1990.
- [285] A.-P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto. A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system. *Jap. J. of App. Phys.*, 26:L1505 – L1507, (1987).
- [286] A.-P. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto. A stable decagonal quasicrystal in the Al-Cu-Co system. *Mat. Trans., JIM*, 30:300 – 304, (1989).
- [287] A.-P. Tsai, Y. Yokoyama, A. Inoue, and T. Masumoto. Quasicrystals in Al-Pd-TM (TM = transition metal) systems prepared by rapid solidification. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29:L1161 – L1164, (1990).
- [288] M. van Sande, R. de Ridder, J. van Landuyt, and S. Amelinckx. A study by means of electron microscopy and electron diffraction of vacancy ordering in ternary alloy of the system AlCuNi. *phys. stat. sol. (a)*, 50:587 – 599, (1978).
- [289] J.E. VanCleve, N.A. Gershenfeld, K. Knorr, and P.A. Bancel. Measurement of glasslike and crystalline elasticity in quasicrystals. *Phys. Rev. B*, 41:980 – 990, (1990).
- [290] G. Venkataraman, D. Sahoo, and V. Balakrishnan. *Beyond the Crystalline State. An Emerging Perspective*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1989.
- [291] J.-L. Verger-Gaugry and P. Guyot. Plasmon electron loss spectroscopy and electrical conductivity at 300 K of crystals and quasicrystals in AlMn and AlMnSi. *J. Phys. (Paris) Colloque*, 47:C3- 477 – C3-483, (1986).

- [292] J.-L. Verger-Gaugry and P. Guyot. Plasmon electron loss spectroscopy and electrical resistivity of AlMn and AlMnSi quasicrystalline phases. *Phys. Lett. A*, **117**:307 – 312, (1986).
- [293] J.L. Wagner, K.M. Wong, and S.J. Poon. Electronic properties of stable icosahedral alloys. *Phys. Rev. B*, **39**:8091 – 8095, (1989).
- [294] D.N. Wang, T. Ishimasa, H.-U. Nissen, S. Hovmöller, and J. Rhyner. Dislocations, domains and quenched phonon and phason strains in Al–Mn quasicrystals observed by electron microscopy. *Phil. Mag. A*, **58**:737 – 752, (1988).
- [295] N. Wang, H. Chen, and K.H. Kuo. Two-dimensional quasicrystal with eightfold symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, **59**:1010 – 1013, (1987).
- [296] R. Wang and M. Dai. Structure and defects studies of icosahedral quasicrystals using HOLZ line patterns. In K.H. Kuo and T. Ninomiya, editors, *Proceedings of China–Japan Seminars Quasicrystals, Tokyo 1989, Beijing 1990*, pages 182 – 189. World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1991.
- [297] H. Watanabe. Experimental evidence for the collective nature of the characteristic energy loss of electrons in solids –Studies on the dispersion relation of plasma frequency–. *J. Phys. Soc. Jpn*, **11**:112 – 119, (1956).
- [298] M. Widom. Entropically stabilized quasicrystals. In M.V. Jarić and S. Lundqvist, editors, *Proceedings of the Anniversary Adriatico Research Conference on Quasicrystals, ICTP, Trieste, Italy, 4 – 7 July 1989*, pages 337 – 355. World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1990.
- [299] M. Widom, D.P. Deng, and C.L. Henley. Transfer-matrix analysis of a two-dimensional quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.*, **63**:310 – 313, (1989).
- [300] D.B. Williams. *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*. Verlag Chemie International, Weinheim, 1984.
- [301] R. Wittmann, P. Löbl, E. Lüscher, G. Fritsch, M. Wollgarten, and K. Urban. Electrical resistivity and crystallization behaviour of icosahedral $\text{Al}_{51}\text{Cu}_{12.5}\text{Mg}_{36.5}$. *Z. Phys. B*, **83**:193 – 198, (1991).
- [302] R. Wittmann and K. Urban. Strukturelle Charakterisierung vom dekadonalem Al–CoCu(Si): Zonenachsen und Versetzungen. Vortrag auf der 56. Physikertagung, Regensburg, 18.3.1992.
- [303] R. Wittmann, K. Urban, M. Schandl, and E. Hornbogen. Mechanical properties of single-quasicrystalline AlCuCoSi. *J. Mat. Res.*, **6**:1165 – 1168, (1991).
- [304] P.M. de Wolff. The pseudo-symmetry of modulated crystal structures. *Acta cryst. A*, **30**:777 – 785, (1974).

- [305] M. Wollgarten. Versetzungen in Quasikristallen. Diplomarbeit, Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, 1990.
- [306] M. Wollgarten. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Defekten in ikosaedrischen Quasikristallen. Dissertation, Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich, 1993.
- [307] M. Wollgarten, D. Gratias, Z. Zhang, and K. Urban. On the conditions for dislocation contrast extinction in electron microscopy of icosahedral quasicrystals. *Phil. Mag. A*, 64:819 – 833, (1991).
- [308] M. Wollgarten, H. Lakner, and K. Urban. A novel planar defect in icosahedral AlPdMn quasicrystals. *J. Non-Cryst. Solids*, 153& 154:108 – 113, (1993).
- [309] M. Wollgarten, Z. Zhang, and K. Urban. Diffraction contrast of quasicrystalline dislocations in the transmission electron microscope. *Phil. Mag. Lett.*, 65:1 – 6, (1992).
- [310] Y. Wu and K.Y. Szeto. Topological classification of defects in two-dimensional quasicrystals. *J. Math. Phys.*, 32:1408 – 1414, (1991).
- [311] A. Yamamoto and K.N. Ishihara. Penrose patterns and related structures: II. Decagonal quasicrystals. *Acta Cryst. A*, 44:707 – 714, (1988).
- [312] A. Yamamoto, K. Kato, T. Shibuya, and S. Takeuchi. Atomic structure of a decagonal Al-Co-Ni quasicrystal. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1603 – 1606, (1990).
- [313] Y. Yan and R. Wang. Experimental observations of small-angle grain boundaries in the $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$ decagonal quasicrystal. *Phil. Mag. Lett.*, 66:253 – 258, (1992).
- [314] Y. Yan, R. Wang, and J. Feng. Burgers vector determination of dislocations in an $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$ decagonal quasicrystal. *Phil. Mag. Lett.*, 66:197 – 201, (1992).
- [315] Y. Yokoyama, T. Miura, A. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto. Preparation of a large Al_{70} -Pd₂₀-Mn₁₀ single-quasicrystal by the Czochralski method and its electrical resistivity. *Mater. Trans., JIM*, 33:97 – 101, (1992).
- [316] Y. Yokoyama, A. Tsai, A. Inoue, and T. Masumoto. Production of quasicrystalline Al-Pd-Mn alloys with large single domain size. *Mater. Trans., JIM*, 32:1089 – 1097, (1991).
- [317] D. Yu, W. Staiger, and M. Kléman. Dislocations observed by transmission electron microscopy in the quasicrystalline phase T2 of Al-Li-Cu after deformation. *Phil. Mag. Lett.*, 65:189 – 194, (1992).
- [318] K. Yu-Zhang and N. Yu. Mechanical properties of Al-Mn alloys containing the icosahedral phase. *Scripta Metall.*, 23:1123 – 1128, (1989).

- [319] R. Zauter, F. Petry, M. Bayerlein, C. Sommer, H.-J. Christ, and H. Mughrabi. Electron channeling contrast as a supplementary method for microstructural investigation in deformed metals. *Phil. Mag. A*, 66:425 – 436, (1992).
- [320] D. Zhang, S. Cao, Y. Wang, L. Lu, X. Wang, X.L. Ma, and K.H. Kuo. Anisotropic thermal conductivity of the 2D single quasicrystals: $\text{Al}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{15}$ and $\text{Al}_{62}\text{Si}_3\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2778 – 2781, (1991).
- [321] D. Zhang, L. Lu, X. Wang, S. Lin, L.X. He, and K.H. Kuo. Hall effect in a single two-dimensional quasicrystal: $\text{Al}_{62}\text{Si}_3\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$. *Phys. Rev. B*, 41:8557 – 8559, (1990).
- [322] H. Zhang and K.H. Kuo. Transformation of the two-dimensional decagonal quasicrystal to one-dimensional quasicrystals: A phason strain analysis. *Phys. Rev. B*, 41:3482 – 3487, (1990).
- [323] H. Zhang and K. Urban. Radiation-induced transformation from the decagonal quasicrystalline phase to a CsCl-type phase in Al–Cu–Co(–Si). *Phil. Mag. Lett.*, 66:209 – 215, (1992).
- [324] Z. Zhang and W. Geng. Direct observation of misfit dislocations at the interface between a decagonal quasicrystal and its epitaxial crystalline layers. *Phil. Mag. Lett.*, 65:211 – 218, (1992).
- [325] Z. Zhang and L.C. Li. unveröffentliche Ergebnisse, Jülich 1990.
- [326] Z. Zhang and K. Urban. Dislocations and planar faults in decagonal Al–Cu–Co alloy. *Scripta Metall.*, 23:1663 – 1668, (1989).
- [327] Z. Zhang and K. Urban. Quasicrystalline phases in Al–Cu–Co alloy. *Scripta Metall.*, 23:767 – 772, (1989).
- [328] Z. Zhang and K. Urban. Transmission electron microscope observations of dislocations and stacking faults in decagonal Al–Cu–Co alloy. *Phil. Mag. Lett.*, 60:97 – 102, (1989).
- [329] Z. Zhang, M. Wollgarten, and K. Urban. Analysis of dislocations in icosahedral Al–Cu–Fe alloy by transmission electron microscopy. *Phil. Mag. Lett.*, 61:125 – 131, (1990).
- [330] Z. Zhang and Y. Zhuang. A transmission electron microscopy study of dislocations in $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{20}$ and $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{15}$. *Phil. Mag. Lett.*, 65:203 – 209, (1992).
- [331] X.D. Zou, K.K. Fung, and K.H. Kuo. Orientation relationship of decagonal quasicrystal and tenfold twins in rapidly cooled Al–Fe alloy. *Phys. Rev. B*, 35:4526 – 4528, (1987).

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. K. Urban bedanke ich mich für die freundliche Aufnahme an seinem Institut, die Themenstellung dieser Arbeit und deren Betreuung.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe 'Quasikristalle', M. Wollgarten, F. Raschewski und U. Timmer, danke ich für ihre vielfältige Unterstützung sowie zahlreiche Diskussionen.

Während eines großen Teils meiner Arbeit hatte ich Gelegenheit, mit Herrn Dr. B. Grushko zu arbeiten. Für das Wissen über die Metallurgie, das ich mir dabei erwerben konnte, und die errungenen Erfolge bedanke ich mich.

W. Sybertz, C. Scholz und D. Meertens haben mich im Präparationslabor unterstützt, W. Evers und J. Hanßen beim Experimentieren, K.-H. Graf am Computer: Ihnen allen herzlichen Dank.

G. Waßenhoven hat die zahlreichen Fotoarbeiten perfekt ausgeführt, in Verwaltungsangelegenheiten haben mir B. Hoffeld und I. Radloff immer weitergeholfen, auch bei ihnen möchte ich mich herzlich für diese Unterstützung bedanken.

Für ihre gute Zusammenarbeit und Hilfestellung bei Probenherstellung und Kristallzucht danke ich den Herrn M. Beyß, K. Fischer, H. Gier und D. Weil.

B. Bischof danke ich für die Durchführung von DTA- und DSC-Messungen, R. Fischer für einige Laueaufnahmen.

Herrn Prof. Dr. H.-D. Carstanjen und seiner Gruppe am MPI für Metallforschung in Stuttgart danke ich für die Channeling-Messungen und die vielen damit zusammenhängenden Diskussionen.

Den Herren M. Schandl und H.-W. Vollmer von der Universität Bochum danke ich für die Zusammenarbeit bei den Ritzexperimenten, sowie Herrn V. Gutzeit und Frau S. Mesters für die Durchführung der Härtemessungen.

Herrn Dr. D. Krahl danke ich für die Experimente zur Plasmonendispersion, die wir gemeinsam am Fritz-Haber-Institut in Berlin durchgeführt haben; Herrn Prof. Dr. K. Sturm für die detailreichen und erhellenden Diskussionen der Ergebnisse, für die er sich freundlicherweise Zeit genommen hat.

Den Professoren H.-R. Trebin, W. Steurer, Z. Zhang, G. Fritsch, P. Kramer, D. Gratias, sowie Dr. L. Bendersky, Dr. S. Kek, Dr. J. Mayer, Dr. M. Baake, Dr. M. Schlottmann, Dr. P. Launois, Dr. J. Roth, Dr. R. Lück, Dr. A. Csanády, R. Haberkern und den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Trebin danke ich für viele Informationen, Kommentare und Anregungen, die in diese Arbeit eingeflossen sind.

Neben der direkten fachlichen Unterstützung kann eine Arbeit auch von einer stimulierenden und ermutigenden Umgebung, einer guten Arbeitsatmosphäre und den Gemeinschaftsleistungen der Institutsmitglieder (in diesem Fall des Instituts für Mikrostrukturforschung der KFA Jülich) profitieren: Allen, die auf diese Weise zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, ebenfalls sehr herzlichen Dank.

Jül-2769
Mai 1993
ISSN 0944-2952