



**Universitat**  
de les Illes Balears

**TREBALL DE FI DE GRAU**

**ESTRUCTURES CRISTAL·LINES MODULADES**

**OUMOUL KHAYRI SEYE LOUM**

**Grau de: FÍSICA**

**Facultat de: CIÈNCIES**

**Any acadèmic: 2020-21**

# ESTRUCTURES CRISTAL·LINES MODULADES

**OUMOUL KHAYRI SEYE LOUM**

**Treball de Fi de Grau**

**Facultat de: CIÈNCIES**

**Universitat de les Illes Balears**

**Any acadèmic: 2020-21**

Paraules clau del treball:

Estructura, xarxa directa, xarxa recíproca, grup espacial, cristall, defecte, estructura base, estructura modulada, supercel·la, estructura commensurable, estructura incommensurable, diagrama de difracció, quasicristall, aliatge, transformació martensítica, paret d'antifase, domini, període llarg .....

*Nom del tutor / la tutora del treball JAUME PONS MORRO*

*Nom del tutor / la tutora (si escau)*

Autoritz la Universitat a incloure aquest treball en el repositori institucional per consultar-lo en accés obert i difondre'l en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació

Autor/a		Tutor/a	
Sí	No	Sí	No
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

## **Agraïments**

Moltes gràcies al meu tutor, Jaume, i a Fatou, Maguette, Ndioba, Aida, Bathie, Cheikh, Oumou i Gloria per la seva ajuda i paciència.

# Índex

<b>1</b>	<b>Introducció</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Tipus d'estructures cristal·lines modulades</b>	<b>11</b>
2.1	Modulació magnètica . . . . .	11
2.2	Modulació d'ocupació o química . . . . .	12
2.3	Modulació per successions periòdiques de defectes cristal·lins planars . . .	12
2.4	Modulació per desplaçament atòmic . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Estructures cristal·lines modulades de període llarg</b>	<b>18</b>
3.1	Introducció . . . . .	18
3.2	Tècniques i models d'estudi d'estructures de període llarg . . . . .	20
3.3	Model de Fujiwara [21] . . . . .	21
3.3.1	Definició . . . . .	21
3.3.2	Funció pols rectangular i càlcul de les amplituds difractades . . . .	23
3.4	Exemples experimentals d'estructures modulades en els aliatges ordenats .	26
<b>4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>31</b>

# Índex de figures

1	Exemple de mapa de difracció d'una estructura modulada amb uns màxims de difracció i uns puntets menys intensos, els satèl·lits. Els satèl·lits estan espaiats amb distàncies iguals a $1/7$ de la distància entre les reflexions fonamentals. Per tant, en aquest cas el període de la funció de modulació és 7 (7 vegades la cel·la unitària de l'estructura de base). . . . .	9
2	Esquemes representatius de la modulació en hèlix i sinusoidal del vector imanació. Imatge extreta de la ref. [3] . . . . .	11
3	Model estructural amb variació sinusoidal de la imanació, en el sistema $CePd_5Al_2$ . Els punts negres representen els àtoms de $Ce$ i les fletxes els moments magnètics. L'amplitud dels moments magnètics esta modulada al llarg de la direcció $[110]$ amb una periodicitat $\mathbf{q} = [0.235, 0.235, 0]$ . Imatge extreta de la ref. [4] . . . . .	11
4	Representació dels plans compactes de l'estructura $FCC$ , $ABC$ . . . . .	12
5	Diagrama de difracció corresponent a dues variants maclades de martensita $9R$ . Imatge treta de la ref.[17] . . . . .	13
6	Diagrames de difracció típics de les estructures martensítiques modulades dels aliatges $Ni-Mn-Ga$ . Imatge treta de ref.[8] . . . . .	14
7	Cel·la unitària de l'estructura modulada de període 5 del $Ni-Mn-Ga$ . Imatge extreta de la ref.[8] . . . . .	15
8	Cel·les unitàries de l'estructura de base ( $2M$ ) i les modulades de període 7 ( $14M$ ) i 5 ( $10M$ ). Imatge retocada a partir d'una extreta de la ref.[11] . . . . .	16
9	Imatges de microscòpia electrònica a resolució atòmica de les estructures modulades de període 7 (esquerra) i 5 (dreta), extretes de la ref. [12]. A la part d'abaix, l'imatge ampliada del període 7 mostra clarament la seqüència d'apilament (52). Pel període 5, les posicions atòmiques dels dos models estructurals estan superposades a la imatge ampliada. Els dos models mostren un acord raonable i és difícil distingir-los. . . . .	16
10	Imatges a resolució atòmica de dues zones de la mateixa mostra amb martensita de període 7, amb les corresponents $FFT$ i perfil lineal d'intensitat de la zona marcada en el rectangle groc. A dalt, la seqüència és ben regular i la $FFT$ dona modulació commensurable. A la part d'abaix, la seqüència de plans està molt distorsionada i la $FFT$ presenta modulació incommensurable. Imatge extreta de la ref. [13] . . . . .	17
11	Cel·les unitàries de (a) estructura $FCC$ , (b) estructura $L1_0$ , (c) estructura $L1_2$ amb els àtoms tipus $A$ en gris i els tipus $B$ en negre. Imatge extreta de la ref.[15], pàg.442 . . . . .	18
12	Representació esquemàtica de dos dominis ordenats en antifase, separats per la corresponent paret d'antifase. . . . .	19
13	Imatges de microscòpia electrònica de transmissió dels dominis ordenats a aliatges $Cu-Pd$ . (a) $17.3at\%Pd$ ; (b) $19.3at\%Pd$ envellit a $400^\circ C$ ; (c) $21.3at\%Pd$ envellit a $200^\circ C$ ; (d) $24.5at\%Pd$ envellit a $440^\circ C$ . Imatges extretes de la ref.[20] . . . . .	20
14	Estructures $DO_{22}$ i $DO_{23}$ . Es mostren les cel·les unitàries i la representació que mostra la seqüència d'antifases planes. Imatge modificada, extreta de la ref.[16] . . . . .	20

15	Model de Jehanno-Perio amb les parets antifase fluctuants. Imatge extreta de la ref.[14] pàg.188 . . . . .	21
16	Mètode de Fujiwara per engendrar una estructura modulada per una funció pols rectangular de semi-període $M = 7/4 = 1.75$ . Imatge treta de la ref[14], pàg.170 . . . . .	22
17	Esquema de semi-període, $M = 8/5$ . Imatge modificada, extreta de la ref[14], pàg.171 . . . . .	23
18	Diagrama de difracció de l'estructura desordenada $L1_2$ (esquerra) i de l'estructura ordenada $DO_{22}$ (dreta). El primer té reflexions de fonamentals i reflexions de la superestructures.Imatge treta de la ref.[14], pàg.176 . . . . .	25
19	Imatges de microscòpia electrònica d'alta resolució d'estructures modulades amb semiperíodes $5/3$ i $7/4$ . Imatges extretes de la ref.[23] . . . . .	27
20	Imatge d'alta resolució de l'estructura amb semi-període $5/3$ que presenta sotrats ( <i>jogging</i> ) a les parets d'antifase. Els sotrats estan esquematitzats a la figura intermitja. A la dreta, el diagrama de difracció mostra els satèl·lits separats en $3/5$ de la distància fonamental a l'espai recíproc. Imatges extretes de la ref.[16]. . . . .	27
21	Imatge d'alta resolució de l'estructura amb semi-període $7/4$ que presenta plans atòmics difosos, marcats amb fletxes. Aquests es poden explicar amb una funció pols rectangular arrodonits. Imatge extreta de la ref.[16]. . . . .	28
22	Esquema de l'arrodoniment de la funció pols rectangular per explicar les antifases amb contrast més difós (assenyalades amb fletxes), observades experimentalment. Imatge extreta de la ref.[14], pàg.187 . . . . .	28
23	Imatge d'alta resolució amb modulacions en dues direccions perpendiculars. Correspon a l'aliatge <i>Cu-24.5at%Pd</i> . Imatge extreta de la ref.[20] . . . . .	29

## Índex de taules

1	Semi-períodes de modulació i seqüències d'antifases en aliatges de $Ag_3Mg$ de diferent composició. . . . .	27
---	---	----

## Resum

Aquesta memòria de Treball de Fi de Grau es pot veure com una continuació de l'assignatura de Física de l'Estat Sòlid (4rt de Física-UIB) així el lector ha de tenir presents certs conceptes cristal·logràfics (grup espacial, cristall, cel·la unitat, xarxa directa, xarxa recíproca, diagrama de difracció, factor d'estructura, reflexions , ... [15] ) per poder seguir les explicacions sense problema.

De fet és essencialment una recerca bibliogràfica sobre les estructures cristal·lines modulades. Per això s'ha fet una breu introducció sobre tals estructures i els tipus que n'hi ha, després s'ha procedit a un estudi detallat d'alguns casos en concret. Finalment s'ha parlat d'alguns exemples experimentals que ha analitzat el grup de recerca del tutor d'aquest treball.

La característica és fer una anàlisi de la base matemàtica de les estructures cristal·lines modulades tant les comensurables com les incommensurables a través del diagrama de difracció d'alguns casos concrets.

La base d'aquesta memòria són les estructures cristal·lines modulades ordenades de període llarg però això no vol dir que s'hi limitarà. Així que es farà una introducció extensa sobre les estructures modulades en general. Després es dedicarà un capítol a les modulacions degudes a la densitat de spin, de càrrega, al desplaçament atòmic i les falles d'apilament i als altres capítols una explicació detallada d'allò que són les estructures modulades ordenades de període llarg.

Cal mencionar també que estava previst complementar l'estudi bibliogràfic amb una part pràctica d'observacions de mostres per TEM, però no ha estat possible pel retràs en la instal·lació del nou TEM d'alta resolució a la UIB.

# 1 Introducció

Les **estructures cristal·lines modulades** es donen quan alguna propietat de l'estructura base presenta una variació periòdica a l'espai amb una periodicitat diferent (amb longitud d'ona major) que la de la pròpia estructura base, creant-se, doncs, una **modulació de l'estructura**. Les estructures modulades existeixen en nombrosos materials i les propietats físiques que modulen l'estructura són també variades. Per determinar els canvis provocats per la modulació s'agafa com a referència la pròpia estructura base.

Segons la propietat física canviada, es tenen diferents tipus de modulació.

- Modulació magnètica pels canvis en densitat de spin.
- Modulació elèctrica amb modificacions de densitat de càrrega.
- Modulació química en estructures amb ordenament atòmic.
- Modulació de desplaçament atòmic amb canvis de posició dels àtoms.
- Distribucions periòdiques de falles d'apilament dins estructures base compactes.

Per poder fer l'estudi matemàtic, es considera l'**estructura base** a l'**espai directe** i l'**estructura modulada** és la combinació de l'estructura base i la funció de modulació. Passant a l'espai recíproc o de Fourier, es pot determinar la distribució d'intensitat dels diferents màxims de difracció. A l'estructura base li corresponen les **reflexions fonamentals** i a la modulació les **reflexions satèl·lits** que són més febles en general. A vegades, la modulació provoca una distorsió en l'estructura base i s'alteren les reflexions fonamentals; però com que aquestes darreres tenen una intensitat més forta, es considera una estructura mitjana representant-les.

Per determinar l'ona de modulació es considera un vector amb la posició del satèl·lit més proper a una reflexió fonamental, el vector es troba a la primera zona de Brillouin de l'estructura base.

A continuació s'explica d'una manera molt simplificada com introduir una funció moduladora sobre una estructura base i com en resulten reflexions satèl·lits.

A l'espai real, l'estructura modulada  $\mathbf{S}$  es pot considerar com la superposició de l'estructura base  $\mathbf{R}$  i la funció de modulació  $\mathbf{f}$  :

$$\mathbf{S} = \mathbf{R} + \mathbf{f} \quad (1)$$

$\mathbf{R}$  representa de forma general la posició o factor d'ocupació de tots els llocs de la xarxa base. Normalment, la funció de modulació  $\mathbf{f}$  és periòdica a l'espai amb un període (o longitud d'ona)  $\Delta$  major que la cel·la unitària de la xarxa base:  $\Delta = x'\mathbf{a} + y'\mathbf{b} + z'\mathbf{c}$ , on  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  són els vectors cristal·logràfics de la xarxa base i  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  són  $> 1$ . Si la longitud d'ona coincideix amb un vector de translació de la xarxa, les coordenades  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  són nombres enters. No obstant, això no es dona sempre; el període pot no coincidir amb un vector de translació de la xarxa.

La xarxa recíproca de l'estructura modulada  $\mathbf{G}$  és de la forma:

$$\mathbf{G} = \mathbf{H} + \mathbf{q} \quad (2)$$

on  $\mathbf{H}$  representa la xarxa recíproca de l'estructura base i  $\mathbf{q}$  representa el vector d'ona de la modulació. Els vectors de la xarxa recíproca s'escriuen com:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q} \quad (3)$$



amb  $h, k, l, m$  enters i  $\mathbf{q}$  es pot desenvolupar en termes dels vectors primitius de la xarxa recíproca de l'estructura base:  $\mathbf{q} = x\mathbf{a}^* + y\mathbf{b}^* + z\mathbf{c}^*$ . Les coordenades  $x, y, z$  són les inverses de  $x', y', z'$ .

L'espai recíproc de l'estructura modulada queda caracteritzat pels vectors primitius de la xarxa recíproca base i pel vector de modulació  $\mathbf{q}$ . En conseqüència, el **diagrama de difracció** està format per les reflexions fonamentals corresponents a l'estructura base  $\mathbf{H}$  i reflexions addicionals associades a cada reflexió fonamental (satèl·lits) provinents de la funció de modulació  $\mathbf{q}$ .

És molt habitual que la modulació es doni només en una sola direcció de l'espai. Per exemple, per una funció de modulació al llarg de la direcció  $[001]$  amb vector d'ona 7 vegades major que el vector unitari  $\mathbf{c}$ , tendríem  $\Delta = 7\mathbf{c}$ . A l'espai recíproc,  $\mathbf{q} = 1/7\mathbf{c}^*$ . Aleshores, en el diagrama de difracció, per cada reflexió fonamental apareixen 6 reflexions satèl·lit en la direcció de  $\mathbf{c}^*$  situats a distàncies  $\pm m/7$  de les reflexions fonamentals, amb  $m = 1, 2, \dots, 6$  (Figura 1).

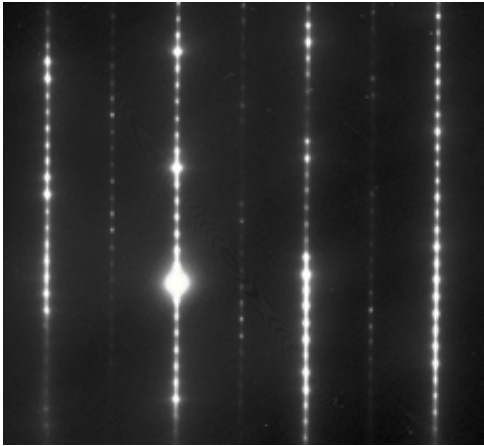


Figura 1: Exemple de mapa de difracció d'una estructura modulada amb uns màxims de difracció i uns puntets menys intensos, els satèl·lits. Els satèl·lits estan espaiats amb distàncies iguals a  $1/7$  de la distància entre les reflexions fonamentals. Per tant, en aquest cas el període de la funció de modulació és 7 (7 vegades la cel·la unitària de l'estructura de base).

En general, l'observació de satèl·lits és el que indica que una estructura és modulada.

Si  $x, y$  i  $z$  són racionals, es pot definir una nova cel·la unitat a la xarxa recíproca, submúltiple de la cel·la unitat de la xarxa recíproca de l'estructura base i indexar normalment respecte a ella sense fer cap distinció entre reflexions fonamentals i satèl·lits. De manera que a l'espai directe, existeix una nova cel·la unitat múltiple de la de l'estructura base, anomenada **supercel·la**, que correspon a la cel·la unitat de l'estructura modulada i està associada a un grup d'espai. En aquest cas es tracta d'**estructures modulades commensurables**, les quals es poden tractar amb les eines cristal·logràfiques tradicionals.

En canvi si almenys un dels components del vector d'ona és irracional, s'obté una modulació incommensurable en relació a la xarxa base i ja no es pot definir una cel·la unitat submúltiple en la xarxa recíproca i una múltiple en la xarxa directa. L'**estructura incommensurable** produïda per la modulació no és periòdica. Estrictament parlant, no es una estructura cristal·logràfica perquè ha perdut la invariància per translació. No obstant això, en general, els estudis experimentals demostren que les estructures incommensurables no són res més que estructures periòdiques amb una petita pertorbació deguda a la modulació incommensurable. Així que el diagrama de difracció resultant és la suma del corresponent a l'estructura base periòdica i el de la modulació amb distàncies incommensurables entre les reflexions.

A vegades pot ésser difícil distingir si la modulació és incommensurable o no, perquè el número irracional que defineix la incommensurabilitat es pot aproximar tant com es

vulgui per un racional “complicat”. Per evitar aquesta arbitrarietat, allò que se pot fer és considerar l’acoblament entre les interaccions que controlen l’estructura base i les que controlen la modulació. Si les interaccions són fortes, podem concebre una estructura commensurable perquè la modulació queda “ancorada” a l’estructura base (*lockin*), encara que sigui amb un nombre racional “complicat”. Si l’acoblament és dèbil, l’estructura resulta incommensurable.

En la majoria de casos d’estructures incommensurables, la difracció es segueix concentrant en reflexions fines (puntuals), a diferència dels **sòlids amorfs** que presenten difracció difosa. Aleshores, tot i haver perdut la invariància per translació, les estructures incommensurables encara mantenen un estat ordenat a llarg abast, però no periòdic. És un cas anàleg als **quasicristalls**, que també presenten ordre a llarg abast no periòdic. La diferència és que les estructures quasicristal·lines no es poden descriure per una modulació d’una estructura cristal·lina base, sinó mitjançant procediments més complicats [1]. En ambdós casos, la finesa dels màxims de difracció prové del fet que existeix un algoritme matemàtic per engendrar l’estructura aperiòdica. Per descriure les estructures modulades incommensurables, una possibilitat és fer servir espais de dimensió superior a 3 per tal de recuperar la invariància per translació a l’hiperespai. Després es fa una projecció a l’espai físic ( $3D$ ) per poder obtenir les estructures reals incommensurables [2].

Una altra dificultat per poder distingir les estructures commensurables de les incommensurables a partir de mesures de difracció prové del fet que en qualsevol mesura s’ha de tenir en compte la resolució de l’aparell i la precisió de la mesura. D’aquí la dificultat de diferenciar un nombre purament irracional d’un racional “complicat”. Però amb les tècniques modernes de microscòpia electrònica es pot evitar aquest problema en molts casos, perquè la informació en mode difracció es complementa amb la informació en mode imatge que permet accedir a l’organització estructural a nivell atòmic. També quan el vector d’ona de la modulació varia de manera contínua en funció d’un camp exterior (composició, temperatura, camp magnètic, ...), és possible trobar estructures realment incommensurables. Això és fàcil d’entendre com que la variació contínua considera tots els números, tant els racionals com els irracionals

Finalment, mencionar que en aquest treball es descriurà amb detall el cas de les estructures ordenades de període llarg formades per successions periòdiques de parets d’antifase.

## 2 Tipus d'estructures cristal·lines modulades

En aquest capítol es volen explicar breument els diferents tipus d'estructures cristal·lines modulades.

### 2.1 Modulació magnètica

Hi ha dos grans tipus de modulació magnètica per una cadena d'àtoms: i) variació del vector d'imanació segons un hèlix amb una periodicitat que pot ser incommensurable, ii) variació sinusoidal del vector d'imanació que roman paral·lel a una direcció determinada. A la Figura 2 s'esquematitzen els dos modes. Com exemple, la Figura 3 mostra el model estructural del  $CePd_5Al_2$ , amb modulació sinusoidal [4]. Aquests dos tipus de modulació són comuns a les terres rares. En aquests elements, es tenen dos graus de llibertat: les posicions atòmiques i els moments magnètics. Aquests darrers són els que desenvolupen la modulació. Quan hi ha un dèbil acoblament entre els dos graus de llibertat, cada grau de llibertat es desenvolupa segons les interaccions que li són pròpies i es generen dos tipus de periodicitat que poden ser incommensurables entre elles. Variant la temperatura es poden establir transicions de fase entre modulacions commensurables i incommensurables.

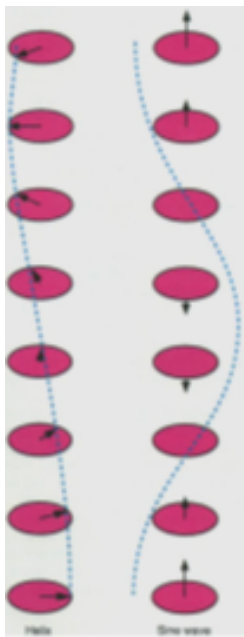


Figura 2: Esquemes representatius de la modulació en hèlix i sinusoidal del vector imanació. Imatge extreta de la ref. [3]

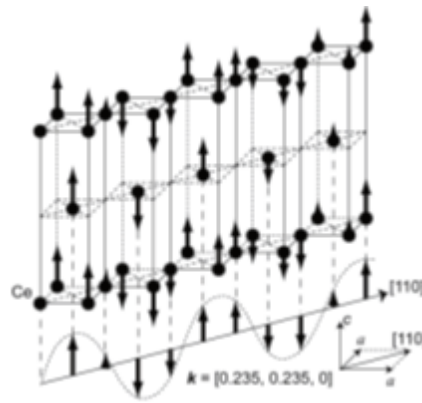


Figura 3: Model estructural amb variació sinusoidal de la imanació, en el sistema  $CePd_5Al_2$ . Els punts negres representen els àtoms de  $Ce$  i les fletxes els moments magnètics. L'amplitud dels moments magnètics esta modulada al llarg de la direcció  $[110]$  amb una periodicitat  $\mathbf{q} = [0.235, 0.235, 0]$ . Imatge extreta de la ref. [4]

## 2.2 Modulació d'ocupació o química

La funció de modulació determina l'ocupació dels llocs de la xarxa pels diferents àtoms del sòlid. És el cas dels aliatges ordenats de període llarg. La part grossa d'aquesta memòria és sobre aquesta classe de modulació, que es descriurà en detall al capítol 3.

A continuació es comenten dos tipus més d'estructures modulades relacionats amb les anomenades estructures martensítics, provinents d'una transició de fase en estat sòlid, la **transformació martensítica**. Això constitueix la línia de recerca principal del grup de Física de Materials de la UIB.

## 2.3 Modulació per successions periòdiques de defectes cristal·lins planars

Normalment els defectes són de tipus falla d'apilament. I són estructures compactes que presenten distribucions periòdiques de falles d'apilament, com és el cas d'algunes estructures martensítics en aliatges amb memòria de forma.

*Exemple: Estructura de la martensita 9R del Cu-Zn*

La transformació martensítica canvia l'estructura cristal·lina del material des d'una estructura cúbica tipus *BCC* (anomenada "austenita") a un tipus *FCC* (martensita). Aquesta *FCC* és l'estructura base on es desenvolupa la modulació per falles d'apilament periòdiques. En realitat la xarxa no és perfectament cúbica, sinó que té una petita distorsió ortorròmbica, però això no és rellevant per aquest tema.

Recordar que la *FCC* és una estructura compacta. Els plans 111 són plans compactes i segueixen la seqüència: *ABCABC...* al llarg de les direccions  $\langle 111 \rangle$ , tal com s'il·lustra a la Figura 4.

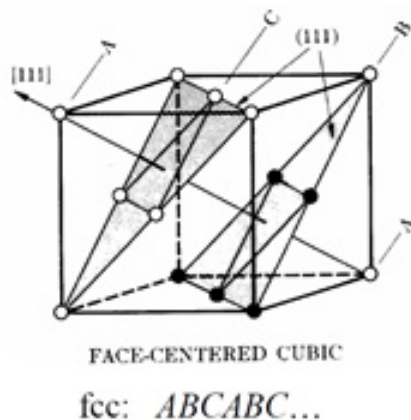
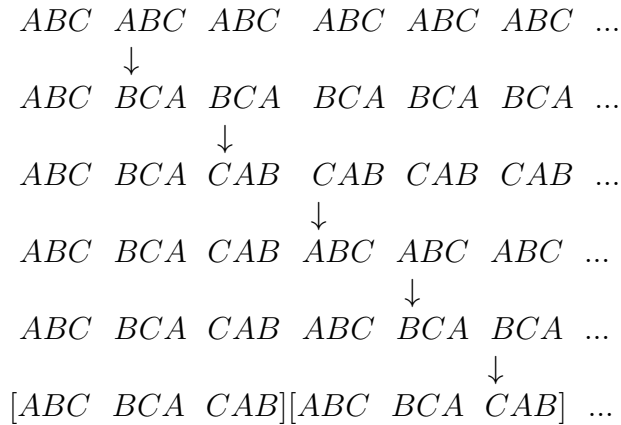


Figura 4: Representació dels plans compactes de l'estructura *FCC*, *ABC*.

A la martensita 9R es té una **successió periòdica de falles d'apilament cada 3 plans compactes**. Les falles d'apilament desplacen els plans i els modifiquen així:  $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow C$  i  $C \rightarrow A$ . Per tant, la nova seqüència d'apilament tindrà la forma següent (les fletxes indiquen les falles d'apilament):



Aquest esquema parteix de 6 cel·les unitàries *FCC* amb seqüència *ABC*. Després d'aplicar 5 falles d'apilament, una cada 3 plans, s'han generat dues cel·les unitàries de la martensita *9R*, amb la nova seqüència d'apilament *ABCBCACAB*.

A l'estructura base *FCC*, la direcció d'apilament és la  $\langle 111 \rangle$  i la cel·la unitària conté 3 plans en aquesta direcció (els plans *ABC*). La funció de modulació **f** està orientada en aquesta direcció i té un període de 3 plans compactes, generant una cel·la unitària amb 9 plans, és a dir, 3 vegades major que la *FCC* de base. D'aquí ve el nom de *9R*. L'estructura modulada queda descrita per una supercel·la formada per 3 cel·les *FCC* amb seqüència *ABCBCACAB*. Per tant, en el diagrama de difracció (espai recíproc) tendrem satèl·lits a  $1/3$  i  $2/3$  de la distància entre les reflexions fonamentals de la *FCC*. Es tracta de nombres racionals i, aleshores, la modulació és commensurable. A la Figura 5 es mostra un diagrama de difracció de la *9R*. Les reflexions fonamentals són del tipus 009 i els corresponents satèl·lits s'indexen com a 003 i 006.

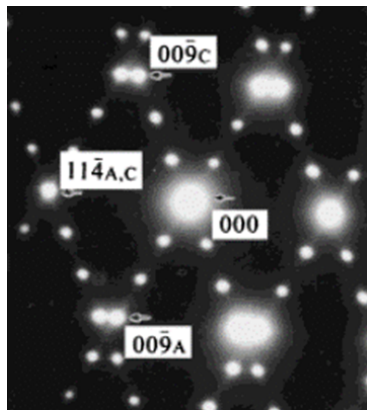


Figura 5: Diagrama de difracció corresponent a dues variants macleades de martensita *9R*. Imatge treta de la ref.[17]

Cal aclarir que això és l'estructura ideal d'aquesta fase martensítica. Les observacions experimentals mostren que, a més de les falles d'apilament "estructurals" amb seqüència periòdica cada 3 plans atòmics, també es formen abundants falles d'apilament "erràtiques" que constitueixen defectes de l'estructura modulada ideal.

## 2.4 Modulació per desplaçament atòmic

Per aquest tipus d'estructures modulades, les posicions d'alguns àtoms estan desplaçades en relació a l'estructura base, on el desplaçament segueix una funció periòdica. Es donen en diversos tipus de sòlids, tals com conductors de baixa dimensionalitat ( $1D$  ò  $2D$ ), materials ferroelèctrics o ferromagnètics basats en l'estructura de la *perovskita* i també en algunes estructures martensítiques en aliatges ferromagnètics amb memòria de forma.

L'origen físic d'aquests desplaçaments és divers, depèn de cada material. En el cas dels conductors de baixa dimensionalitat ( $1D$ ,  $2D$ ), la modulació s'origina per un acoblament electró-fonó. Per exemple, el conductor unidimensional *KCP* (abreviatura de  $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$ ) conté cadenes d'àtoms de *Pt* entre molècules de *CN*,  $K^+$  i  $H_2O$  que es reparteixen entre les cadenes metàl·liques. A baixa temperatura, es produeix una transició de fase metall-aïllant de tipus Peierls, caracteritzada per l'existència d'ones de densitat de càrrega (*charge density waves*, CDW) que s'acoblen amb la xarxa i produeixen una distorsió. Aquesta distorsió desplaça els àtoms de *Pt* amb una modulació de vector  $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ , on  $\mathbf{k}_F$  és el vector de Fermi en la direcció de les cadenes de *Pt*. Al mateix temps, s'obre un gap a l'estructura de bandes a  $\pm\mathbf{k}_F$  [5, 6]. Per altra banda, els dicalcogenurs de metalls de transició,  $MX_2$  ( $M$ : metall de transició,  $X$ : *S*, *Se*, *Te*) presenten una estructura en forma de capes i alguns són conductors bidimensionals. Alguns d'ells, com el  $NbSe_2$  també desenvolupen CDW i estructures modulades per distorsions de desplaçament incommensurables [7].

A continuació es desenvoluparan els models cristal·logràfics de les estructures modulades per desplaçament atòmic observades a les fases martensítiques d'aliatges ferromagnètics de *Ni-Mn-Ga*, con a prototip, també observades a *Ni-Fe-Ga*, *Ni-Mn-In/Sn*, ...

*Exemple: Estructures modulades a les fases martensítiques de Ni-Mn-Ga*

En els aliatges ferromagnètics *Ni-Mn-Ga* i semblants s'han observat diverses estructures martensítiques, algunes de les quals inclouen reflexions satèl·lits en els seus diagrames de difracció al llarg d'una direcció  $\langle 110 \rangle$ . Les estructures més típiques mostren satèl·lits espaiats amb distàncies iguals a  $1/5$  ò  $1/7$  de la distància de les reflexions fonamentals (Figura 6), els quals indiquen el desenvolupament d'estructures modulades commensurables de període 5 ò 7, respectivament. Aquests són els períodes més típics, però també s'han observat esporàdicament períodes de 6, 10 ò 12 plans [8].

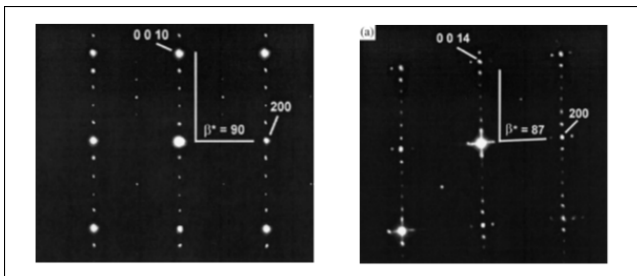


Figura 6: Diagrames de difracció típics de les estructures martensítiques modulades dels aliatges *Ni-Mn-Ga*. Imatge treta de ref.[8]

L'estructura de base és tetragonal centrada al cos (*BCT*) i la funció de modulació implica un desplaçament dels plans semicompactes  $\{110\}$  al llarg de la direcció  $[1\bar{1}0]$  amb els diferents períodes. S'han desenvolupat dos models estructurals:

*i) Desplaçament de plans segons una funció sinusoidal [9]*

En aquest model, cada pla  $j$  està desplaçat en la direcció  $[110]$  una quantitat donada per una funció del tipus:

$$\Delta_j = A \sin\left(\frac{2\pi j}{L}\right) + B \sin\left(\frac{4\pi j}{L}\right) + C \sin\left(\frac{6\pi j}{L}\right) \quad (4)$$

on  $L$  és el període de la funció de modulació (normalment és 5 ò 7) i  $A, B$ , i  $C$  són constants que s'ajusten en funció de les intensitats relatives dels satèl·lits observats al diagrama de difracció. Tots els àtoms d'un mateix pla  $j$  es desplacen per igual.

La Figura 7 mostra la **supercel·la** de l'estructura amb període  $L = 5$ , on només s'han marcat els àtoms de  $Ni$  amb punts negres. Els àtoms de  $Mn$  i  $Ga$  ocuparien llocs de la xarxa base que no tenen cap àtom dibuixat. Com que es tracta d'una estructura ordenada, la cel·la unitària de la xarxa base conté dos plans atòmics. Per tant, la **supercel·la** de l'estructura modulada inclou 5 cel·les unitàries base i 10 plans atòmics.

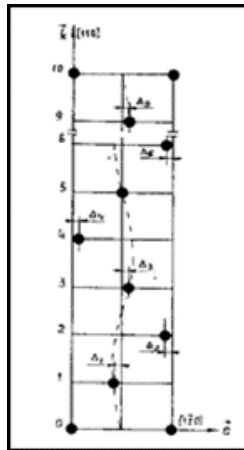


Figura 7: Cel·la unitària de l'estructura modulada de període 5 del  $Ni-Mn-Ga$ . Imatge extreta de la ref.[8]

Igualment, per l'estructura amb període  $L = 7$  la cel·la unitària conté 14 plans.

*ii) Desplaçament dels plans una quantitat fixa  $D$  segons una seqüència determinada [10, 11]*

Aquest model està esquematitzat a la Figura 8, on es representen les cel·les unitàries amb la notació de  $2M$  per l'estructura base no modulada,  $14M$  per la modulada de període 7 i  $10M$  per la de període 5. Els plans  $\{110\}$  de l'estructura base són semicompactes. Al llarg de la direcció  $[110]$  segueixen una seqüència de tipus  $ABC$  (veure Figura 8, cel·la  $2M$ ). Si fós una estructura perfectament compacta amb tots els àtoms del mateix radi (com la  $FCC$ ), el desplaçament entre dos plans consecutius seria exactament igual a  $1/3$  del paràmetre de xarxa  $a$ . A les estructures reals amb àtoms de radis diferents, aquest desplaçament és  $D = 1/3 + \delta$ , on  $\delta$  és un paràmetre que es pot ajustar a partir dels paràmetres de xarxa mesurats experimentalment.

En aquest model, les estructures modulades es construeixen amb una funció de modulació consistent en una seqüència determinada i periòdica de desplaçaments de plans consecutius una quantitat fixa  $D$  cap a l'esquerra i cap a la dreta. Per l'estructura modulada de període 7, la seqüència és de 5 plans amb desplaçament a l'esquerra i els dos plans següents desplaçats a la dreta. En la notació de Zdanov, aquesta seqüència s'especifica com (52). Ara bé, degut a que l'estructura de base està ordenada i la seva cel·la unitària conté realment dos plans atòmics, la seqüència d'apilament s'ha de duplicar per construir

una supercel·la correcta de l'estructura modulada. La seqüència duplicada es denota com  $(5\bar{2})_2$  i la cel·la unitària conté 14 plans atòmics. Per l'estructura de període 5, la seqüència és  $(3\bar{2})_2$  i la cel·la conté 10 plans atòmics (Figura 8).

Cal fer notar que l'estructura ideal de la martensita  $9R$  del *Cu-Zn* descrita a l'apartat **2.3** també es pot descriure amb la notació de Zdanov. La seqüència *ABCBCACAB* de la cel·la unitària  $9R$  té un símbol de Zdanov de  $(2\bar{1})_3$ .

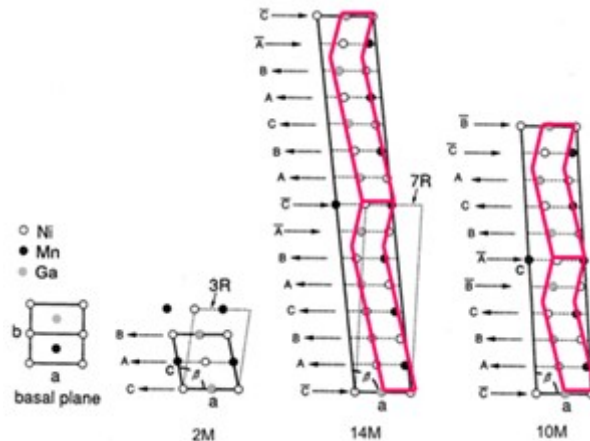


Figura 8: Cel·les unitàries de l'estructura de base ( $2M$ ) i les modulades de període 7 ( $14M$ ) i 5 ( $10M$ ). Imatge retocada a partir d'una extreta de la ref.[11]

Els dos models estructurals de les martensites modulades de períodes 5 i 7 al *Ni-Mn-Ga* donen posicions atòmiques semblants entre sí i resulten pràcticament indistingibles amb tècniques clàssiques de difracció [8]. La microscòpia electrònica a resolució atòmica permet distingir-los pel cas de l'estructura modulada de període 7 (Figura 9) [12]. Les imatges d'alta resolució mostren clarament blocs atòmics de 5 i 2 plans en la seqüència  $(5\bar{2})$ , corresponent al segon model estructural. En canvi, pel període 5, els dos models donen posicions atòmiques quasi idèntiques i són gairebé indistingibles en les imatges d'alta resolució (Figura 9) [12].

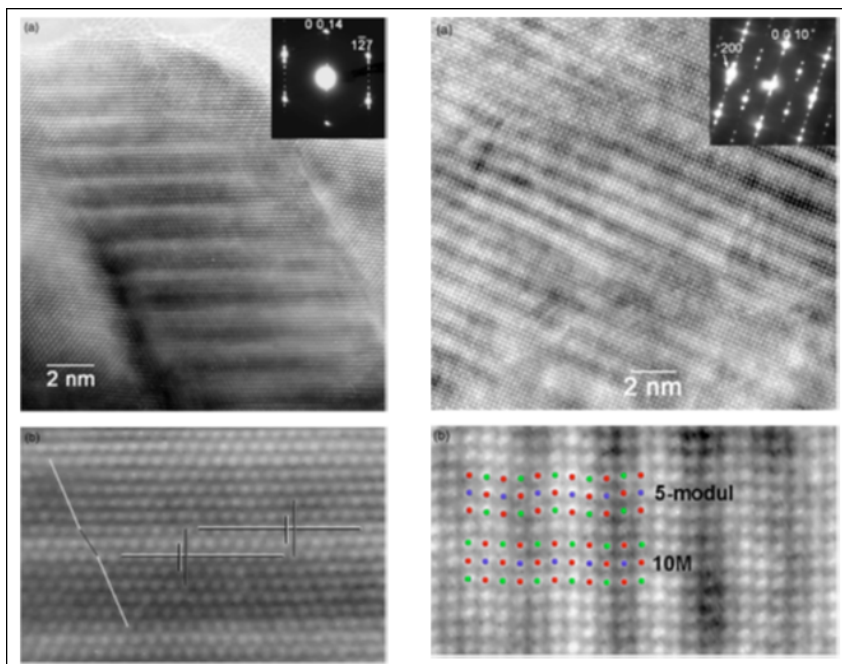


Figura 9: Imatges de microscòpia electrònica a resolució atòmica de les estructures modulades de període 7 (esquerra) i 5 (dreta), extretes de la ref. [12]. A la part d'abaix, l'imatge ampliada del període 7 mostra clarament la seqüència d'apilament  $(5\bar{2})$ . Pel període 5, les posicions atòmiques dels dos models estructurals estan superposades a la imatge ampliada. Els dos models mostren un acord raonable i és difícil distingir-los.



Per últim, cal dir que els dos models estructurals ideals per les estructures modulades corresponen a modulacions commensurables. Emperò, amb microscòpia electrònica s'observen freqüentment regions amb clares distorsions (defectes) de l'estructura ideal (degut als esforços interns que es desenvolupen durant la transformació martensítica), els quals donen lloc a diagrames de difracció amb reflexions satèl·lit irregulars que suggeririen una estructura incommensurable. La Figura 10 mostra imatges a resolució atòmica de dues zones d'una mateixa mostra amb martensita de període 7. A la part superior, la seqüència de plans atòmics és ben regular i la corresponent transformada ràpida de Fourier, *FFT* (equivalent a la difracció d'aquesta zona) presenta satèl·lits equiespaiats amb distàncies  $n/7$  de les reflexions fonamentals, tal com es mostra al perfil lineal d'intensitat de la dreta. A la imatge inferior, la seqüència és molt irregular i la *FFT* mostra satèl·lits difosos i no equiespaiats. El primer satèl·lit està a una posició irracional  $1/5.7$ . Emperò, no es pot parlar de que l'estructura sigui realment incommensurable; els diagrames de difracció incommensurables es deuen a l'alta concentració de defectes de l'estructura ideal commensurable.

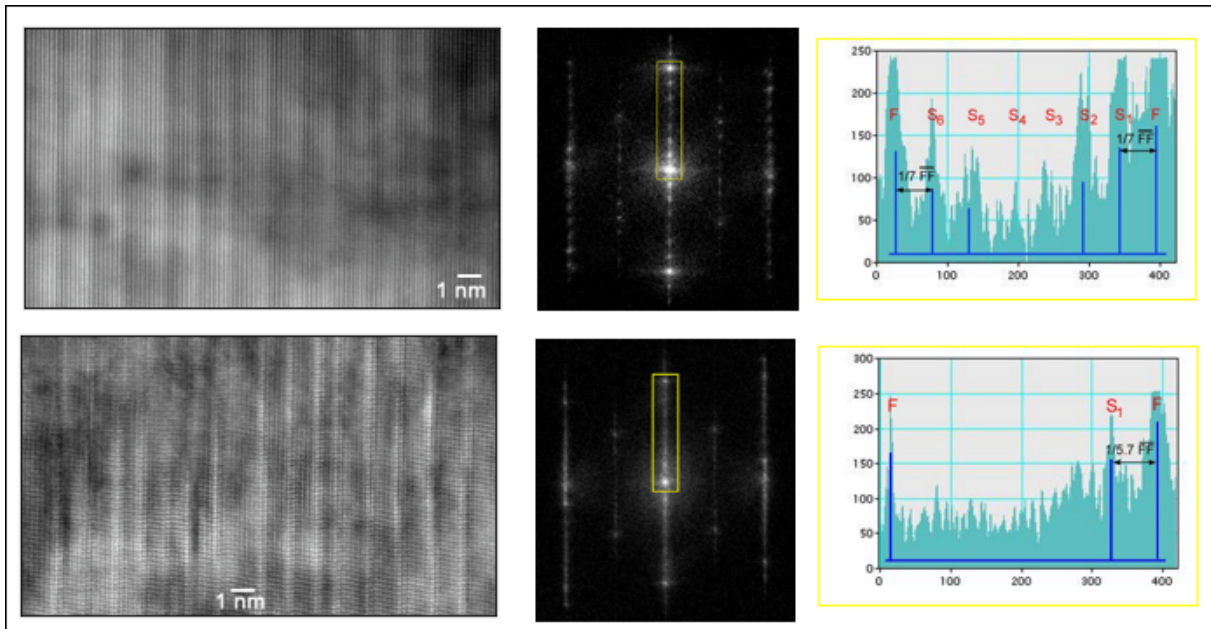


Figura 10: Imatges a resolució atòmica de dues zones de la mateixa mostra amb martensita de període 7, amb les corresponents *FFT* i perfil lineal d'intensitat de la zona marcada en el rectangle groc. A dalt, la seqüència és ben regular i la *FFT* dona modulació commensurable. A la part d'abaix, la seqüència de plans està molt distorsionada i la *FFT* presenta modulació incommensurable. Imatge extreta de la ref. [13]

### 3 Estructures cristal·lines modulades de període llarg

En un primer lloc, es farà una introducció sobre les estructures de període llarg formades per successions periòdiques de parets d'antifase agafant com a referència  $L1_2$  com a estructura base i  $DO_{22}$  i  $DO_{23}$  com a exemples d'estructures modulades derivades d'ella. En un segon lloc, es parlarà dels models i tècniques d'estudis de tals estructures amb un especial èmfasi sobre el model de Fujiwara.

Aquesta secció és la base d'aquesta memòria de Treball de Fi de Grau.

#### 3.1 Introducció

Els compostos poliatòmics desordenats solen presentar estructures simples típiques de sistemes monoatòmics; les més freqüents són les  $FCC$ ,  $BCC$  o  $HCP$ . Els llocs atòmics d'aquestes estructures estan ocupats per un àtom mitjà estadístic i són tots equivalents. En el cas d'aliatges metàl·lics, molts d'ells desenvolupen **estructures ordenades** provinents de transformacions ordre-desordre a una certa temperatura crítica,  $T_C$ . L'estructura ordenada té una ocupació definida de cada lloc atòmic per un tipus concret d'àtom amb una correlació de la resta de llocs. La cel·la unitat es construeix a partir de la cel·la desordenada i el grup espacial de l'estructura ordenada és un subgrup del de l'estructura desordenada; a més a més la relació entre els volums de les cel·les unitats és un nombre racional.

Com exemple, la Figura 11 mostra algunes estructures ordenades derivades de la  $FCC$ :  $L1_0$  i  $L1_2$ . L'estructura  $L1_0$  és per composts binaris amb estequiometria  $AB$ , mentre que la  $L1_2$  té una estequiometria  $AB_3$ .

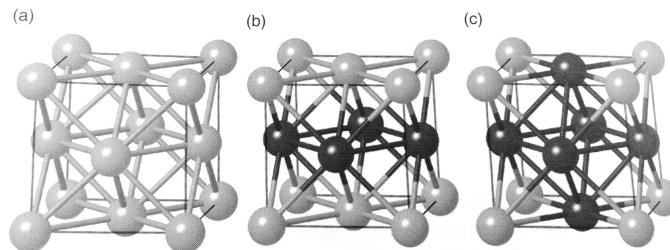


Figura 11: Cel·les unitàries de (a) estructura  $FCC$ , (b) estructura  $L1_0$ , (c) estructura  $L1_2$  amb els àtoms tipus  $A$  en gris i els tipus  $B$  en negre. Imatge extreta de la ref.[15], pàg.442

Les estructures ordenades són estables en un cert marge de concentracions de l'aliatge (al voltant de la corresponent composició estequiomètrica) i de temperatures per davall de la temperatura crítica de transició ordre-desordre (també hi ha casos on l'estructura ordenada ja es forma directament amb la solidificació de l'aliatge). Durant la transformació a l'estructura ordenada, es formen **dominis ordenats** que poden estar en antifase. Els dominis en antifase tenen la mateixa estructura ordenada, però l'origen de les seves cel·les unitàries està desplaçat per un vector de translació de la desordenada. Aleshores, les posicions de la xarxa del domini en antifase estan ocupades pels àtoms contraris als del domini "normal" (Figura 12). La frontera dels dos dominis s'anomena **paret d'antifase** (*antiphase boundary*, APB). Aquestes parets són defectes de l'estructura cristal·lina ordenada i involucren un cost energètic. Normalment, les parets d'antifase estan disposades de forma irregular. Però a alguns aliatges ordenats, per a un domini de temperatures intermediàries entre ambient i la temperatura de la transició d'ordre, es poden produir

organitzacions periòdiques de les parets d'antifase i generar noves **estructures modulades**, també anomenades **estructures de període llarg** o **estructures amb antifases periòdiques**. Aquestes estructures modulades de llarg període en els aliatges ordenats es varen descobrir en el compost  $AuCu$  [18] d'estructura ordenada  $L1_0$  i després en el  $Cu_3Pd$  [19] d'estructura  $L1_2$ .

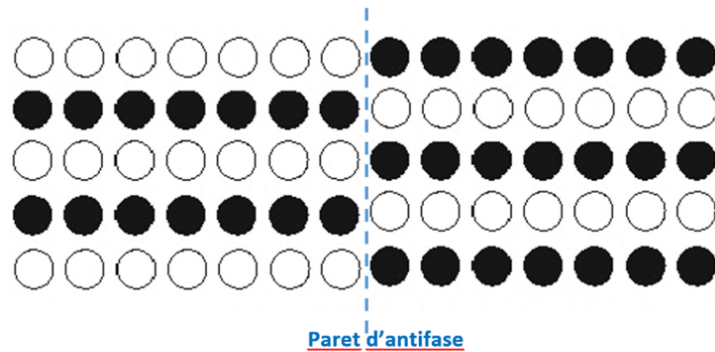


Figura 12: Representació esquemàtica de dos dominis ordenats en antifase, separats per la corresponent paret d'antifase.

Com s'ha indicat a la introducció, el desenvolupament d'un període llarg provoca l'aparició de reflexions satèl·lits en difracció. Aquestes estan tan més juntes com major sigui el període de modulació, el qual es determina a partir de la separació entre les reflexions satèl·lits de primer ordre. Des del descobriment inicial s'han observat aquest tipus d'estructures modulades en diversos sistemes d'aliatges ordenats de tipus  $L1_2$  ò  $L1_0$ :

- Aliatges binaris:  $AuCu_3$ ,  $AuCu$ ,  $Au_3Cu$ ,  $Cu_3Pd$ ,  $Cu_3Pt$ ,  $Ag_3Mg$ ,  $Au_3Zn$ ,  $Au_3Cd$ ,  $Au_3Mn$ ,  $Cu_3Al(\alpha_2)$ ,  $Pt_3V$ ,  $Al_3Ti$ , ...
- Aliatges ternaris:  $AuCu-Zn$ ,  $Cu_3Pd-Cu_3Pt$ ,  $Cu_3Pd-AuCu_3$ .

Com exemple il·lustratiu, la Figura 13 mostra l'evolució dels dominis ordenats en el sistema  $Cu_3Pd$  per diferents composicions i temperatures. Per la composició  $17.3at\%Pd$ , els dominis ordenats i parets d'antifase són irregulars, com és habitual en el aliatges ordenats. Augmentant el contingut de  $Pd$  a  $19.3at\%$  i envellint el material  $400^\circ C$  es comencen a desenvolupar parets d'antifase planes i paral·leles entre sí i difracció amb reflexions satèl·lit molt properes a les fonamentals. Per  $21.3at\%Pd$  envellit a  $200^\circ C$  es formen parets d'antifase amb separacions més regulars i satèl·lits més separats entre sí. Finalment, per  $24.5at\%Pd$  envellit a  $440^\circ C$ , l'imatge a resolució atòmica mostra una successió periòdica de les parets d'antifase.

El prototip més simple d'estructures d'antifases periòdiques unidimensionals, basades en la cel·la  $L1_2$ , és l'estructura  $DO_{22}$  (Figura 14). La cel·la  $DO_{22}$  és doble ( $a, b, 2c$ ) i està formada per dues cel·les  $L1_2$  cadascuna derivada de l'altra per una translació de vector  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ , és a dir, un dels vectors d'antifase de la  $L1_2$ . La  $DO_{22}$  és una estructura ben definida i observada en alguns aliatges ( $Ni_3V$ ,  $Pt_3V$ ,  $Al_3Ti$ , ...) però també es pot descriure (encara que sembli superflu) per la successió periòdica de parets d'antifases planes  $(001)[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$  amb una separació de només una cel·la unitària entre elles. El període de la successió correspon a dues cel·les unitàries segons l'eix  $[001]$ . Aquestes antifases no provoquen canvis locals de veïnatge, és a dir, el vector de translació està dins el pla de la paret i intercanvia només les posicions atòmiques en els plans  $(001)$  mixtos, són antifases conservatives. Una altra estructura ben coneguda, l'estructura  $DO_{23}$ , té una descripció similar, però amb un espessor de dues cel·les  $L1_2$  entre les parets d'antifase (Figura 14).

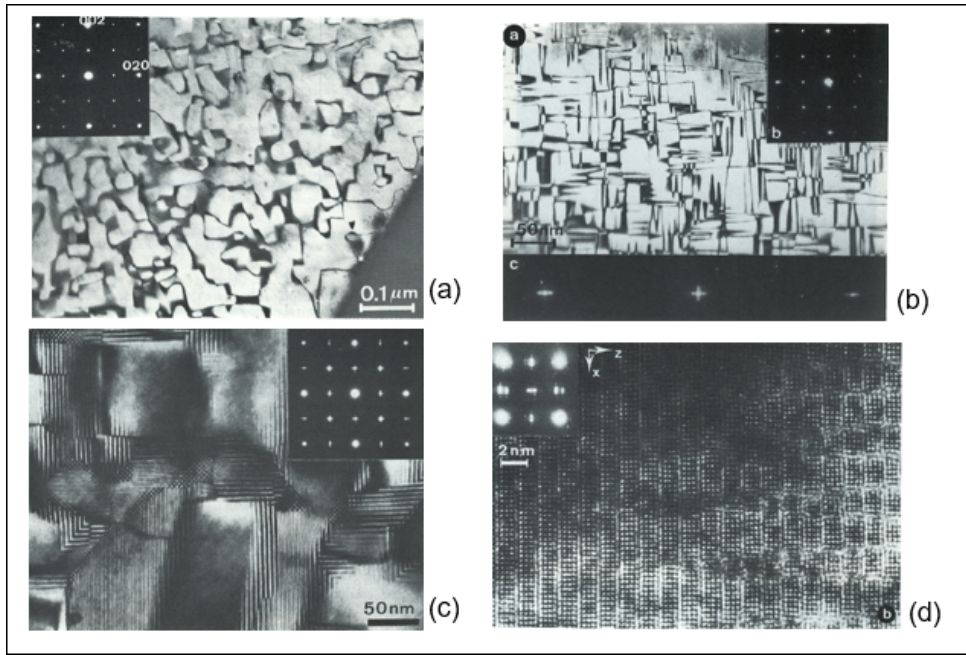


Figura 13: Imatges de microscòpia electrònica de transmissió dels dominis ordenats a aliatges *Cu-Pd*. (a) 17.3at%Pd; (b) 19.3at%Pd envellit a 400°C; (c) 21.3at%Pd envellit a 200°C; (d) 24.5at%Pd envellit a 440°C. Imatges extretes de la ref.[20]

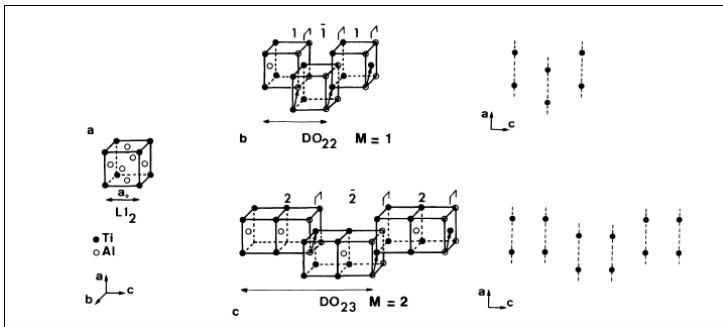


Figura 14: Estructures  $DO_{22}$  i  $DO_{23}$ . Es mostren les cel·les unitàries i la representació que mostra la seqüència d'antifases planes. Imatge modificada, extreta de la ref.[16]

Aquests exemples ens serveixen per introduir la notació per definir la seqüència de parets d'antifases a les estructures modulades. La notació utilitza també els símbols de Zdanov [ $X\bar{Y}$ ], on  $X$  és igual al numero de cel·les en disposició “normal” i  $Y$  és el numero de cel·les en antifase (desplaçades per una translació  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$  respecte a les “normals”). Aleshores, l'estructura  $DO_{22}$  correspon a una seqüència  $[1\bar{1}]$ . Per l'estructura  $DO_{23}$  la seqüència és  $[2\bar{2}]$ .

### 3.2 Tècniques i models d'estudi d'estructures de període llarg

Per poder estudiar les estructures modulades de període llarg amb parets d'antifase, s'han desenvolupat models matemàtics que justifiquen els diagrames de difracció observats i que permeten generar els dos tipus diferents d'estructura de període llarg, les commensurables i les incommensurables. Són el model de Fujiwara per a les primeres mencionades i el model de Jehanno-Perio per a les segones.

- Model de Fujiwara [21]: les parets d'antifases són planes i l'estructura commensurable es repeteix sota la forma d'una seqüència periòdica constituïda per diferents capes de longitud un multiple enter de la cel·la unitat desordenada en la direcció de modulació i separades per les parets d'antifase. L'estructura pot ser també in-

commensurable si la successió de les capes separades per les parets planes no és periòdica sinoirracional.

- Model de Jehanno-Pério [22]: les parets d'antifase fluctuen, o sigui, les parets no tenen la mateixa forma i delimiten dominis amb el mateix gruix en promig, aquesta distància mitjana entre parets pot ser qualsevol, per tant irracional. En tots els casos, la invariància per translació s'ha perdut (Veure Figura 15).

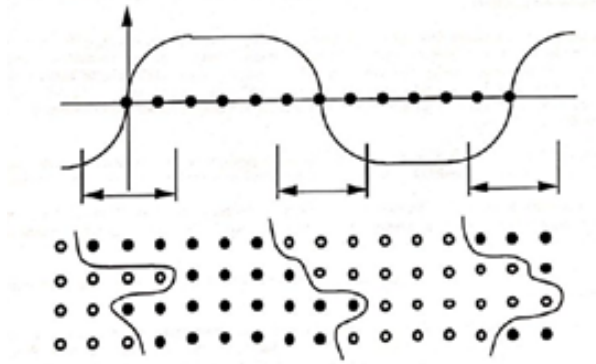


Figura 15: Model de Jehanno-Perio amb les parets antifase fluctuants. Imatge extreta de la ref.[14] pág.188

Per caracteritzar la funció de modulació, els dos models fan servir una funció periòdica d'ocupació de període  $2M$  en la direcció de modulació. Es varen poder justificar gràcies a la microscòpia electrònica d'alta resolució que permet diferenciar sense ambigüïtat una paret plana que dóna una línia abrupta en projecció i una paret fluctuant que en projecció té una certa amplada.

A continuació s'explicarà amb detall el model de Fujiwara. Pel que fa al de Jehanno-Perio, no s'extindrà massa per falta d'espai.

### 3.3 Model de Fujiwara [21]

#### 3.3.1 Definió

En el model de Fujiwara, s'utilitza una funció tipus pols rectangular per caracteritzar la modulació. Les posicions ideals de les parets d'antifase corresponen als desnivells de la funció pols rectangular mentre que les posicions reals són imposades per l'estructura  $L1_2$ . I la funció pols rectangular es defineix així:

$$\theta(z) = \begin{cases} +1 & 2nM \leq z < (2n+1)M \\ -1 & (2n+1)M \leq z < (2n+2)M \end{cases} \quad (5)$$

on  $M$  és el semi-període de la funció pols rectangular i representa la distància mitjana entre les antifases periòdiques que es creen dins la seqüència per mitjà de l'apilament de capes d'espessor diferent. Doncs, hi ha una paret d'antifase plana entre dues cel·les successives per les quals les seves coordenades  $z$  corresponen als valors  $+1$  i  $-1$  de la funció pols, una de les cel·les està desplaçada de  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ .

L'estructura d'antifases periòdica és per tant una estructura formada per capes de cel·les unitats i les capes que cauen dins la part negativa de la funció pols estan en posició d'antifase respecte a les altres. Aquestes capes s'organitzen en seqüència que es repeteix periòdicament. Per aclarir un poc, cal destacar que cada seqüència té capes i cada capa té cel·les.



Quan la seqüència d'apilament està formada per una mescla de moltes capes de diferent gruix, el semiperíode de la funció pols,  $M$ , correspon a l'amplada mitjana d'una capa:

$$M = \sum_i i \times \frac{\text{nombre de capes d'espessor } i}{\text{nombre de capes}} \quad (6)$$

a on  $i$  és el gruix de la capa o el nombre de cel·les en la capa.

$M$  representa la relació entre el període de l'estructura modulada (en unitats de cel·la de la base) i el nombre de capes per cel·la i pot ser racional  $M = \frac{P}{Q}$  (inclosos també els nombres sencers) o un nombre irracional (que donaria lloc a una modulació incommensurable amb "cel·la unitària" infinita).

Com a exemple s'examina, en unitats de  $\mathbf{c}$ , la funció pols rectangular que correspon a  $M = 7/4$  (Figura 16) a on els punts representen les cel·les (localitzades pels seus orígens) o simplement els àtoms minoritaris en els plans mixts de l'estructura  $L1_2$ .

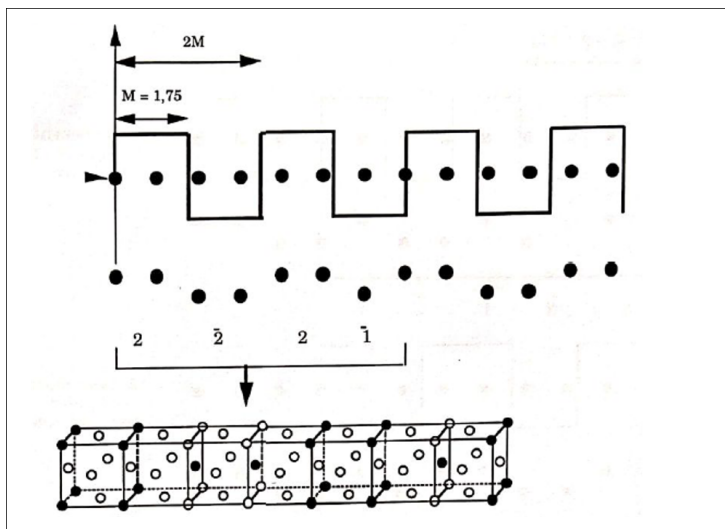


Figura 16: Mètode de Fujiwara per engendrar una estructura modulada per una funció pols rectangular de semi-període  $M = 7/4 = 1.75$ . Imatge treta de la ref[14], pàg.170

L'acció d'aquesta funció pols rectangular és tal que la seqüència periòdica creada és  $[2\bar{2}2\bar{1}]$ . Es generen 3 capes de gruix 2 (2 cel·les unitàries) i una capa de gruix 1. Aleshores:  $M = (3 \times 2 + 1 \times 1)/4 = 7/4 = 1.75$ , a on  $P/Q = 7/4$  i  $Q = 4$  és el nombre de capes per seqüència i  $P = 7$  és el nombre de cel·les de base apilades per formar la supercel·la de l'estructura modulada.

Un altre exemple més complicat es crea a partir d'una funció pols rectangular de semi-període  $M = 8/5 = 1.6$ . Aquest nombre racional es pot descompondre com  $M = (3 \times 2 + 2 \times 1)/(3 + 2)$ . Per tant, la seqüència de parets d'antifase inclou  $P = 8$  cel·les unitàries de base formant  $Q = 5$  capes (3 capes de 2 cel·les unitàries i 2 capes d'una sola cel·la). La seqüència seria  $[2\bar{2}1\bar{2}1]$ . Emperò, com que  $Q$  és imparell, la seqüència acaba amb una cel·la bàsica en posició d'antifase respecte de la primera cel·la (Figura 17). Aleshores, la seqüència obtinguda s'ha de duplicar per formar la supercel·la unitària correcta de l'estructura modulada:  $[2\bar{2}1\bar{2}1]_2$  incloent 16 cel·les bàsiques. Aquesta seqüència també es pot considerar formada per la successió ordenada de dues seqüències més simples:  $[2\bar{2}1](M = 5/3)$  i  $[\bar{2}1](M = 3/2)$ .

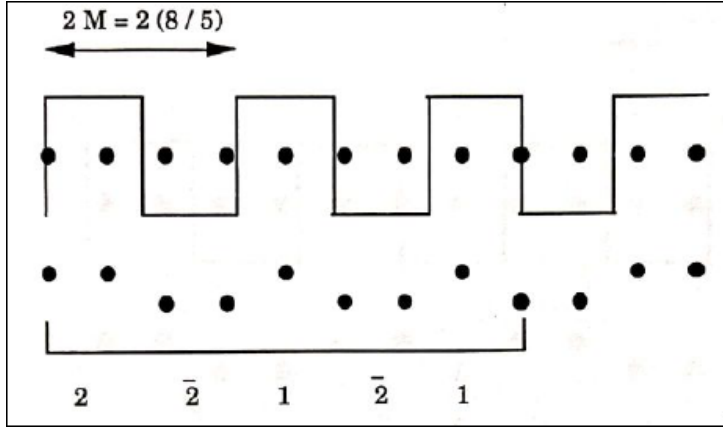


Figura 17: Esquema de semi-període,  $M = 8/5$ . Imatge modificada, extreta de la ref[14], pàg.171

### 3.3.2 Funció pols rectangular i càlcul de les amplituds difractades

Es considera el cas de seqüències periòdiques amb una estructura de base ordenada cúbica de paràmetre de xarxa  $a$ . La funció pols rectangular  $\theta(z)$  de període  $2M$  es pot descompondre en sèrie de Fourier (espai en una dimensió  $z$ ):

$$\theta(z) = \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n e^{inq_M z} \quad (7)$$

a on  $\mathbf{q}_M = \frac{2\pi}{a} [00 \frac{1}{2M}]$  és el vector base de l'estructura de període llarg expressat segons  $\mathbf{c}^*$ . Els coeficients s'obtenen fent la transformada de Fourier inversa:

$$a_n = \frac{1}{2M} \int_0^{2M} dz e^{-inq_M z \theta(z)} \quad (8)$$

a on  $q_M z = \frac{2\pi}{2M} z$ .

Amb la propietat imparell de la funció pols,  $\theta(z + M) = -\theta(z)$ , es queden només els coeficients amb índex imparell:

$$a_{2p+1} = \frac{2}{i(2p+1)M} \quad (9)$$

amb  $p = 0, 1, 2, \dots$

Per tant la funció pols rectangular s'escriu de la manera següent:

$$\theta(z) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{i(2p+1)M} e^{i(2p+1)\frac{2\pi}{2M}z} \quad (10)$$

La funció de dalt està treta a partir de la informació que es té sobre les propietats de la funció pols rectangular.

Ara es procedeix a calcular el patró de difracció d'una estructura com aquesta amb estructura de base  $L1_2$ . Començam amb l'equació de l'ocupació dels llocs de l'estructura  $l1_2$  en forma d'una ona de concentració:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} [e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}} + e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}}] \quad (11)$$

a on  $\mathbf{k}_1 = \frac{2\pi}{a} [100]$ ,  $\mathbf{k}_2 = \frac{2\pi}{a} [010]$ ,  $\mathbf{k}_3 = \frac{2\pi}{a} [001]$ .

Quan  $n(\mathbf{r}) = 1$ , l'ocupació de la posició  $r$  és per un àtom  $A$  i quan  $n(r) = 0$ , per un àtom  $B$  (Estructura  $AB_3$ ).

L'amplitud difractada és per tant:

$$A(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}} [n(\mathbf{r})f_A + (1 - n(\mathbf{r}))f_B]e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (12)$$

amb  $\mathbf{k} = (h, k, l)$ , el vector a la xarxa recíproca i  $f_A$  i  $f_B$  són els factors atòmics de dispersió dels elements  $A$  i  $B$  respectivament.

Ara especificam la posició dels àtoms en l'estructura  $AB_3$ :

- En els plans mixts:  $A(0\ 0\ 0)$ ,  $A(p\ q\ m)$ ,  $B(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ,  $B(p + \frac{1}{2}\ q + \frac{1}{2}\ m)$ .
- En els plans purs:  $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ ,  $(p + \frac{1}{2}\ q\ \frac{2m+1}{2})$ ,  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ ,  $(p\ q + \frac{1}{2}\ \frac{2m+1}{2})$ . Tots són àtoms de tipus  $B$  i  $p, q, m$  són nombres enters.

Tenint en compte la posició dels àtoms  $A$  i  $B$  amb la funció pols rectangular actuant sobre les posicions dels plans mixts, i posant els valors de  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  i  $\mathbf{k}_3$ , la funció d'ocupació (veure equació 11) queda d'aquesta forma:

- Per un àtom  $A(p\ q\ m)$  d'un pla mixt,

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[1 + \theta(m)] \quad (13)$$

- Per un àtom  $B(p + \frac{1}{2}\ q + \frac{1}{2}\ m)$  d'un pla mixt:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[1 - \theta(m)] \quad (14)$$

Si  $\theta(m) = +1$ , per a la posició  $A$ , es té  $n(\mathbf{r}) = 1$  i l'àtom queda igual i per la posició  $B$ ,  $n(\mathbf{r}) = 0$  i l'àtom també queda igual. Si  $\theta(m) = -1$ , per a la posició  $A$ , es té  $n(\mathbf{r}) = 0$  i l'àtom esdevé  $B$  i per la posició  $B$ ,  $n(\mathbf{r}) = 1$  i l'àtom torna a ser  $A$ .

- Pels plans purs, és fàcil comprovar que  $n(\mathbf{r})$  sempre s'anul·la (àtom  $B$ ).

Així, aquesta funció d'ocupació descriu bé la formació de l'estructura de període llarg.

Finalment tenint en compte els termes ja calculats, l'amplitud difractada (veure equació 12) es queda com segueix:

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}) = & \sum_{\mathbf{r}} \left\{ \left[ \frac{1}{4}(1 + e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}})f_A + \frac{1}{4}(3 - e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}})f_B \right] + \frac{\theta(z)}{4}(e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}})f_A - \frac{\theta(z)}{4}(e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} + e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}})f_B \right\} \times \\ & \times e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{4}(3f_B + f_A) \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{4}(f_A - f_B) \sum_{\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{4}(f_A - f_B) \times \\ & \times \sum_{\mathbf{r}} [e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}] \theta(z) \end{aligned} \quad (15)$$

$A(\mathbf{k})$  té tres termes:

- $\frac{1}{4}(3f_B + f_A) \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$  que correspon a les reflexions fonamentals d'una  $FCC$  desordenada  $(\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l})$  amb  $\mathbf{h} + \mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k} + \mathbf{l}$ ,  $\mathbf{h} + \mathbf{l}$  parells. La seva intensitat és proporcional a  $(3f_B + f_A)^2$ .



- $\frac{1}{4}(f_A - f_B) \sum_{\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}$  amb  $\mathbf{k}_3 = \frac{2\pi}{a}[001]$  correspon a les reflexions de superestructura relacionada amb la transició a l'ordre. Per a l'ordre  $L1_2$ ,  $Pm3m$ , les reflexions són del tipus  $[100]$ .
- $\frac{1}{4}(f_A - f_B) \sum_{\mathbf{r}} [e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} + e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}}] \theta(z)$  amb  $\mathbf{k}_1 = \frac{2\pi}{a}[100]$  i  $\mathbf{k}_2 = \frac{2\pi}{a}[010]$ . Aquest terme genera les reflexions satèl·lits representatives del període llarg  $2M$  segons  $[001]$ .

Tenint en compte l'equació (10), les reflexions satèl·lit es troben en les posicions paral·leles a  $\mathbf{c}^*$  i són les següents:

$$\begin{cases} \mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + (2p + 1)\mathbf{q}_M + \mathbf{G} \\ \mathbf{k} = \mathbf{k}_2 + (2p + 1)\mathbf{q}_M + \mathbf{G} \end{cases} \quad (16)$$

a on  $\mathbf{G}$  és un vector recíproc de l'estructura desordenada.

El diagrama de difracció de l'estructura  $AB_3$  es representa a la Figura 18. S'hi poden veure les reflexions fonamentals que són les degudes de la xarxa  $FCC$ , les reflexions de la superestructura degudes a la xarxa  $L1_2$  i les reflexions satèl·lits degudes a l'estructura modulada amb parets d'antifase periòdiques ( $AB_3$ )

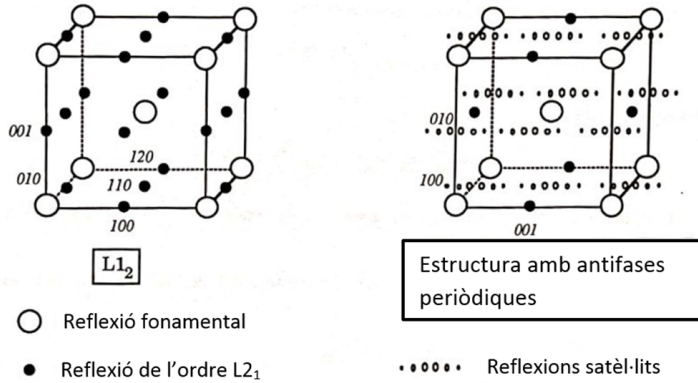


Figura 18: Diagrama de difracció de l'estructura desordenada  $L1_2$  (esquerra) i de l'estructura ordenada  $DO_{22}$  (dreta). El primer té reflexions de fonamentals i reflexions de la superestructures. Imatge treuta de la ref.[14], pàg.176

Les parets d'antifase estudiades aquí són conservatives  $(001) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$  amb el vector d'antifase  $\mathbf{R} = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$  contingut en el pla de les parets paral·lel a  $(001)$  i el període llarg és segons  $\mathbf{c}$ .

Es suposa que l'estructura és perfecta per tant, el diagrama de difracció és completament previsible: les reflexions fonamentals  $\mathbf{G}$  són invariants i no es veuen afectades per les antifases ( $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2n\pi$ ). Les reflexions associades a l'ordre  $L1_2$  poden estar afectades o no per la modulació però s'ha de mirar si es veuen afectades o no per l'arranjament periòdic d'antifase:

- $[001]$  és tal que  $[001] \cdot \mathbf{R} = 0$ : la reflexió  $[001]$  indica l'ordre  $L1_2$  però no es veu afectada pel període llarg per tant és invariant.
- $[100]$  i  $[010]$  són tal que  $[100] \cdot \mathbf{R} = \pi$  i  $[010] \cdot \mathbf{R} = \pi$  respectivament. Aquí els dos vectors es veuen afectats per les antifases, que condueixen a un desfasament de  $\pi$ , per tant una inversió de fase. Aleshores, aquests plans es veuen afectats per l'existència de les antifases i les reflexions corresponents es desdoblen satèl·lits.

Les reflexions satèl·lits més intenses són les del primer ordre. De fet la intensitat és:

$$I(2p + 1) = \frac{(f_A - f_B)^2}{16} \frac{4}{\pi^2(2p + 1)^2} \quad (17)$$

Aquesta equació s'ha tret fent el mòdul quadrat del tercer terme de l'expressió de l'amplitud de difracció definida anteriorment (veure equació 15).

Per a  $p = -1$  i  $p = 0$ , els satèl·lits de primer ordre tenen la mateixa intensitat:

$$I(-1) = I(1) = \frac{(f_A - f_B)^2}{16} \frac{4}{\pi^2} \quad (18)$$

i tenen la separació següent:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_M - (\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}_M) = 2\mathbf{q}_M = \frac{2\pi}{a} \left[ 00 \frac{1}{M} \right] \quad (19)$$

Mesurant experimentalment la distància dels satèl·lits un pot conèixer l'invers del semi-període  $1/M$  i així del període de modulació  $2M$ . En el cas de la reflexió  $[100]$  que s'ha transformat en satèl·lits, els satèl·lits de primer ordre s'indexen amb  $1 \ 0 \ \pm \frac{1}{2M}$ .

### 3.4 Exemples experimentals d'estructures modulades en els aliatges ordenats

Després de presentar el model de Fujiwara i mostrar la formació de reflexions satèl·lit en el diagrama de difracció que caracteritza l'estructura modulada, es descriurà breument les característiques de les estructures modulades de període llarg observades a alguns aliatges ordenats.

- **Ag<sub>3</sub>Mg : prototip d'estructures commensurables amb parets d'antifase planes**

En aquest aliatge s'han observat diagrames de difracció compatibles amb el model de Fujiwara amb semi-període racional detallat a l'apartat anterior, corresponents a fases modulades commensurables. Les primeres observacions per difracció de raigs  $X$  han estat completament vàlides pels estudis posteriors mitjançant microscòpia electrònica a resolució atòmica, que permeten obtenir imatges de la seqüència de les parets d'antifase [23].

S'han observat estructures de període llarg en aliatges de concentracions de  $Mg$  de 22 a 28 at%, després d'un tractament tèrmic inicial d'homogeneització a  $750^\circ C$  i posteriors recuits a temperatures intermitjes dins la zona d'estabilitat de les estructures d'antifases periòdiques (per exemple, a  $320^\circ C$  per la fase  $DO_{23}$ ). La Taula 1 següent mostra els semi-períodes de modulació i la seqüència d'antifases en aliatges de diferent composició.

La Figura 19 mostra imatges de microscòpia electrònica d'estructures amb semi-període  $10/6=5/3$  i  $7/4$  i els corresponents diagrames de difracció amb reflexions satèl·lit. Cal recordar que el valor del període  $M$  s'obté experimentalment a partir de la mesura de la distància dels satèl·lits de primer ordre. Aquesta distància és igual a  $1/M$ , segons hem trobat a l'apartat **3.2**.

$M$	Estructura	Concentració at %Mg
$10/6 = 1.67$	$\overline{221}2\overline{21} = [221]_2$	26.5
$7/4 = 1.75$	$\overline{222}\overline{1}$	25
$32/18 = 1.78$	$[2\overline{22}\overline{1}2\overline{22}\overline{21}]_2$	24.5
$18/10 = 1.8$	$[2\overline{222}\overline{21}]_2$	24
$26/14 = 1.86$	$[2\overline{222}\overline{22}\overline{21}]_2$	23.5
2	$DO_{23} \quad 2\overline{2} = [2]_2$	20.22

Taula 1: Semi-períodes de modulació i seqüències d'antifases en aliatges de  $Ag_3Mg$  de diferent composició.

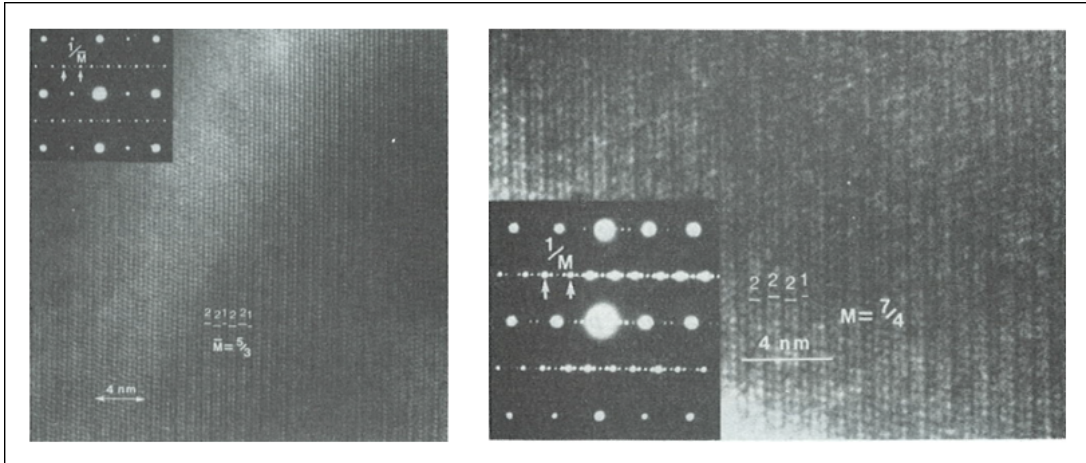


Figura 19: Imatges de microscòpia electrònica d'alta resolució d'estructures modulades amb semiperíodes 5/3 i 7/4 . Imatges extretes de la ref.[23]

- **TiAl<sub>3</sub> : estructures commensurables amb defectes generats per un arrodoniment dels dentells en el model de Fujiwara**

Aquest aliatge presenta l'estructura ordenada  $DO_{22}$  des de la solidificació, és a dir, no desenvolupa una transició ordre-desordre. Recordem que la  $DO_{22}$  és l'estructura d'antifases periòdiques més simple amb semiperíode  $M = 1$  i seqüència [1]. No obstant, dins l'interval de concentració de 68 a 73 at% Al s'observen estructures modulades de períodes més llargs en regions de temperatura intermitjtes.

Les imatges d'alta resolució mostren algunes irregularitats a les parets d'antifase [16]. Per exemple, la Figura 20 mostra una imatge de semi-període 5/3 amb petits sotracos (*jogging*) de les parets. El diagrama de difracció mostra clarament la separació 3/5 dels primers satèl·lits a l'espai recíproc, corresponents a  $M = 5/3$ .

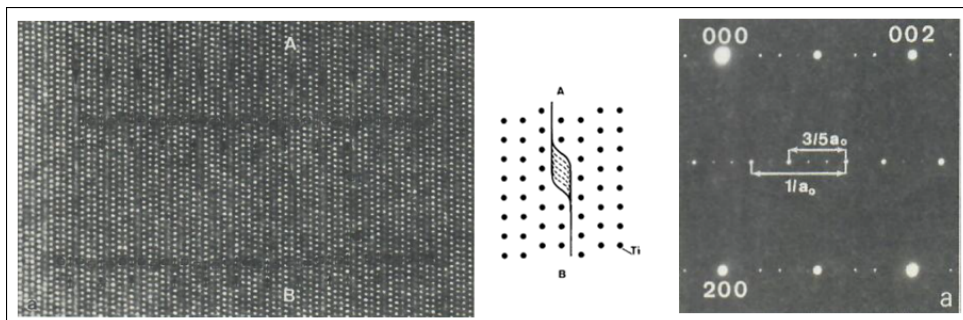


Figura 20: Imatge d'alta resolució de l'estructura amb semi-període 5/3 que presenta sotracos (*jogging*) a les parets d'antifase. Els sotracos estan esquematitzats a la figura intermitja. A la dreta, el diagrama de difracció mostra els satèl·lits separats en 3/5 de la distància fonamental a l'espai recíproc. Imatges extretes de la ref.[16].

Associats als sotracés és freqüent observar plans atòmics més difosos. Aquests es mostren a la Figura 21 per un semi-període  $M = 7/4$  amb seqüència  $[2\bar{2}2\bar{1}]$ , marcats amb fletxes. En aquests defectes, la seqüència canvia localment a  $2\bar{2}1$  ò  $2\bar{2}2\bar{1}$ . Les observacions es poden explicar amb el model de Fujiwara incorporant un arrodoniment als dentells de la funció pols rectangular [16]. La Figura 22 esquematitza aquest arrodoniment.

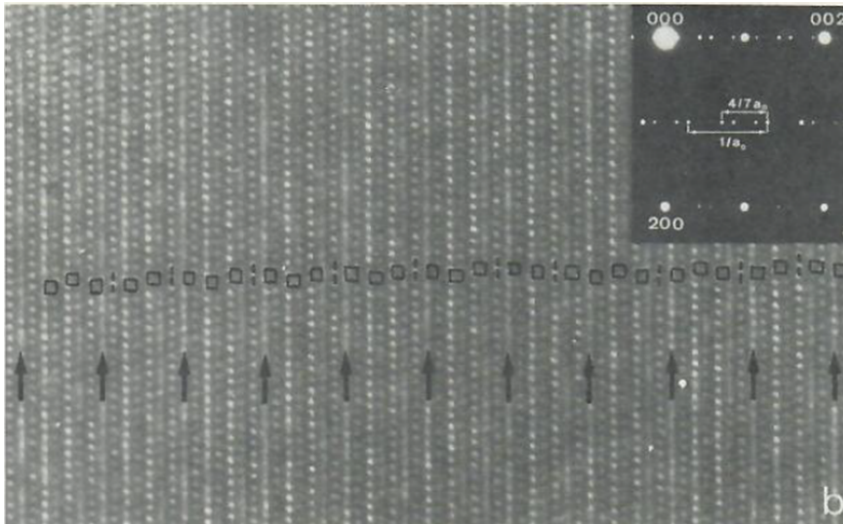


Figura 21: Imatge d'alta resolució de l'estructura amb semi-període  $7/4$  que presenta plans atòmics difosos, marcats amb fletxes. Aquests es poden explicar amb una funció pols rectangular arrodonits. Imatge extreta de la ref.[16].

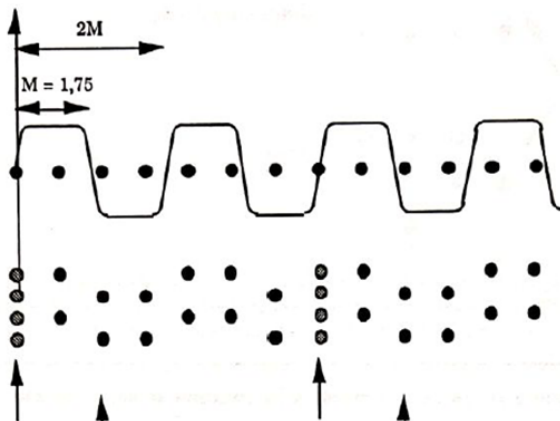


Figura 22: Esquema de l'arrodoniment de la funció pols rectangular per explicar les antifases amb contrast més difós (assenyalades amb fletxes), observades experimentalment. Imatge extreta de la ref.[14], pàg.187

Per acabar aquesta secció cal indicar que el sistema  $Au-Cu$  és el prototip de desenvolupament d'estructures incommensurables amb semi-període  $M$  irracional. Per aquestes estructures, el model de Fujiwara amb parets planes no és adient i s'ha desenvolupat un model amb parets d'antifase fluctuants però equiespaiades en promig, model de Jehanno-Pério [22], el qual descriu millor aquests casos. Les estructures modulades incommensurables s'han trobat al voltant de la composició equiatòmica  $AuCu$ , basades en l'estructura  $L1_0$ , i també al voltant de  $Au_3Cu$  ò  $Cu_3Au$ , amb estructura de base  $L1_2$ . Per la seva banda, en el sistema  $Cu_3Pd$  s'han observat els dos tipus d'organització i transicions commensurable-incommensurable, així com modulacions en dues direccions [20]. La Figura 23 mostra un exemple d'aquestes modulacions bidimensionals.

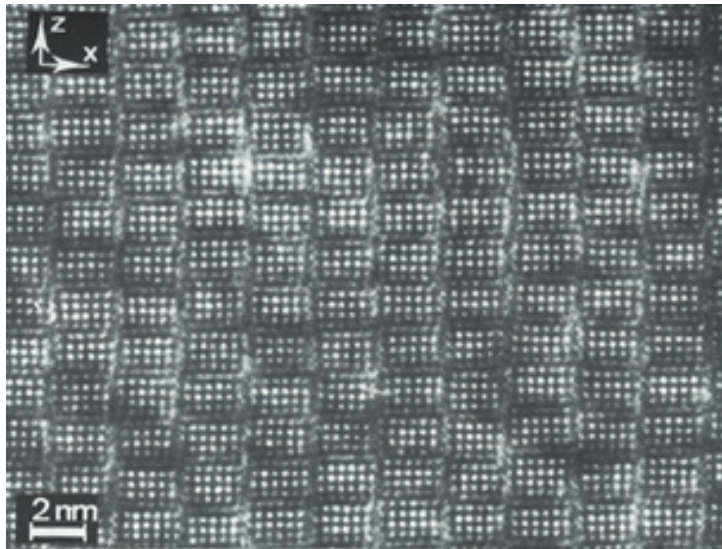


Figura 23: Imatge d'alta resolució amb modulacions en dues direccions perpendiculars. Correspon a l'aliatge  $Cu-24.5at\%Pd$ . Imatge extreta de la ref.[20]

## 4 Conclusions

Aquest treball suposa una immersió en el món de les estructures cristal·lines modulades, les quals varen ésser descobertes experimentalment en els anys 30 del segle XX. En els anys 80-90, l'adveniment de la microscòpia electrònica amb resolució atòmica va impulsar una intensa recerca d'aquest tipus d'estructures que s'ha estès fins a l'actualitat en composts cada vegada més complexos. Les imatges permeten validar els models de modulació introduïts anteriorment i refinar-los cada vegada més.

En el primer capítol s'han definit els conceptes fonamentals, en particular la commensurabilitat o incommensurabilitat de la modulació respecte a l'estructura base. El segon capítol tracta de les diferents propietats físiques que produeixen la modulació de l'estructura base. S'han detallat els casos d'estructures martensítics observades en aliatges amb memòria de forma. Aquest és el tema d'investigació del grup de Física de Materials al que pertany el tutor del treball. Finalment, en el capítol 3 s'ha fet un estudi introductori de les estructures modulades formades per successions periòdiques de parets d'antifase en aliatges ordenats. Aquest cas no havia estat estudiat pel grup de recerca esmentat. Es pretenia complementar la recerca bibliogràfica amb una part pràctica de producció d'algun d'aquests aliatges i observacions amb microscòpia electrònica. Emperò, no s'ha pogut fer degut al retard en la instal·lació del nou microscopi d'alta resolució a la UIB.

Els models per excel·lència per estudiar les estructures modulades de període llarg formades per successions periòdiques de parets d'antifase són els de Fujiwara i el de Jehanno-Pério. El primer s'ha aplicat a la descripció de les estructures commensurables mentre el segon és una versió ampliada del primer per a analitzar les estructures incommensurables. Per les limitacions de temps i extensió de la memòria escrita, només hem desenvolupat el primer model fins a l'obtenció del factor d'estructura i amplituds difractades a l'espai recíproc que permet determinar les posicions dels satèl·lits i el semiperíode de modulació a partir de la separació dels satèl·lits de primer ordre. Cal dir que per les estructures commensurables amb semi-període racional, les intensitats dels satèl·lits no queden ben descrites fent simplement el mòdul al quadrat de l'amplitud difractada obtinguda. En aquest cas hi ha un fenomen de superposició perquè les diferents reflexions derivades de l'ordre  $L1_2$  que es troben en una mateixa fila del diagrama de difracció generen satèl·lits a les mateixes posicions dins l'espai recíproc. Per tant, la intensitat de cada satèl·lit observat és la superposició de les contribucions de totes les reflexions d'ordre  $L1_2$  de la fila. Aquest detall no s'ha pogut desenvolupar per falta d'espai. Tot i així, l'estudi bibliogràfic realitzat suposa un extens complement al tema de cristal·lografia de la Física de l'Estat Sòlid estudiada al Grau.



## 5 Bibliografía

[1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. Cahn «Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry» *Physical Review Letters* 53 (1984) 1951.

[2] T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, P. M. de Wolff, “Incommensurate and commensurate modulated structures” *International Tables for Crystallography Volume C*, 2004, pp 907-955.

[3] T. Chattopadhyay, “Modulated Magnetic Phases in Rare Earth Metallic Systems”, *Science* 264 (1994) 226-231.

[4] T. Onimaru, Y.F. Inoue, A. Ishida, K. Umeo, Y. Oohara, T.J. Sato, D.T. Adroja, T. Takabatake, “Sinusoidally modulated magnetic structure of Kramers local moments in  $CePd_5Al_2$ ” *J. Phys.: Condens. Matter* 31 (2019) 125603.

[5] R. Comès, H. Launois, M. Lambert, H.R. Zeller, “Evidence for a Peierls Distortion or a Kohn Anomaly in One-Dimensional Conductors of the Type  $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot xH_2O$ ”, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 571.

[6] J.P. Pouget, “The Peierls instability and charge density wave in one-dimensional electronic conductors” *Comptes Rendus Physique* 17 (2016) 332–356.

[7] D. Li, S. Li, J. Wen, H. Berger, L. Forró, H. Zhou, S. Jia, T. Taniguchi, K. Watanabe, X. Xi, M.S. Bahramy, “Patterns and driving forces of dimensionalitydependent charge density waves in 2H-type transition metal dichalcogenides”, *Nature Comm.* 11 (2020) 2406.

[8] J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, E. Cesari, “Crystal structure of martensitic phases in  $Ni - Mn - Ga$  shape memory alloys” *Acta Materialia* 48 (2000) 3027-3038.

[9] V.V. Martynov, V.V. Kokorin, The crystal structure of thermally- and stress-induced martensites in  $Ni_2MnGa$  single crystals, *Journal de Physique III France* 2 (1992) 739-749.

[10] S. Morito and K. Otsuka, Electron microscopy of new martensites with long period stacking order structures in  $Ni_{50}AlxMn_{50-x}$  alloys I. Structures and morphologies, *Materials Science and Engineering A208* (1996) 47-55.

[11] R. Kainuma, K. Ishida y H. Nakano, Martensitic transformations in  $Ni - Mn - Al$  phase alloys, *Metallurgical and Materials Transactions* 27A (1996) 4153-4162.

[12] J. Pons, R. Santamarta, V.A. Chernenko, E. Cesari, “Long period martensitic structures of  $Ni - Mn - Ga$  alloys studied by high resolution transmission electron microscopy” *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 083516 (págs 1-7).

[13] J. Pons, R. Santamarta, E. Cesari, “Diagramas de difracción inconmensurados en martensitas de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma” *Proc. XXIII Reu-*

ni3n Bienal de la Sociedad de Microscop3a de Espa3a, p.117-118 ISBN 978.84-611-7793-6 (2007).

[14] R. Portier, Transformation ordre-desordre. Apunts de la ENSCP-Uni. Paris(1993).

[15] M. De Graf, M. E. McHenry, Structure of Materials, An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry. Second Edition (2012) .

[16] A. Loiseau, G. van Tendeloo, R. Portier, F. Ducastelle “Long Period Structures in  $Ti_1 + xAl_3-x$  alloys: experimental evidence of a devil’s staircase?” Journal de Physique, 1985, 46 (4), pp.595-613.

[17] S. Ii, M. Nisha, T.Hara, K. Enani, “Combination and interface structure of  $9R$  martensite plate variants in Ti50.0Pd43.0Fe7.0 shape memory alloy” Mater. Trans. 43 (2002) 902-907.

[18] C. H. Johansson, J.O. Linde, R3ntgenographische und elektrische Untersuchungen des CuAu-Systems. Annalen der Physik, 417. (1936)1-48.

[19] F.W. Jones, C. Sykes, J. Inst. Metals 65 (1939) 419.

[20] D. Broddin, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, R. Portier, M. Guymont, A. Loiseau, Long-period superstructures in  $Cu_3\pm xPdx$ , Phil. Mag. A 54 (1986) 395-419.

[21] K. Fujiwara, On the Period of Out-of-step of Ordered Alloys with Anti-phase Domain Structure. J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 7-13.

[22] G. Jehanno, P. P3rio Étude radiocristallographique de Au Cu II sur monocristaux. J. de Physique 25 (1964) 966-974.

[23] J. Kulik, S. Takeda, D. de Fontaine, Long period superstructures in  $Ag_3Mg$ , Acta Metall. 35 (1987) 1137-1147.