

QUASICRYSTALS – WHAT THEY ARE

Yu. Kh. VEKILOV

The structure and physical properties of quasicrystals are considered. The quasicrystalline state is an intermediate state between crystals and amorphous solids. Tiling geometry is used to describe the quasicrystalline structure. The physical properties of quasicrystals differ from the properties of metal and insulators.

Рассматриваются особенности структуры и физических свойств квазикристаллов. Квазикристаллическое состояние промежуточное между кристаллическим и аморфным. Структура квазикристаллов описывается с помощью геометрии замощения пространства. Физические свойства квазикристаллов отличаются от свойств металлов и диэлектриков.

ЧТО ТАКОЕ КВАЗИКРИСТАЛЛЫ

Ю. Х. БЕКИЛОВ

Московский государственный институт стали и сплавов

В 1984 году был обнаружен сплав алюминия с марганцем $Al_{0.86}Mn_{0.14}$, образец которого, подвергнутый специальному методу быстрого охлаждения, рассеивал пучок электронов так, что на фотопластинке образовывалась ярко выраженная дифракционная картина с симметрией пятого порядка в расположении дифракционных максимумов (симметрия икосаэдра). Наличие резких дифракционных максимумов свидетельствовало о присутствии в структуре дальнего порядка в расположении атомов, характерного для кристаллов, поскольку это означает, что атомы в разных участках образца одинаково отражают пучок электронов. Однако симметрия наблюдавшейся дифракционной картины противоречила фундаментальным представлениям классической кристаллографии: такая симметрия физически невозможна для любых кристаллических веществ. Дальнейшие исследования показали, что в новом материале реализуется новый тип порядка, некристаллический и неаморфный (для аморфного вещества характерно наличие ближнего атомного порядка — кристаллического порядка только в пределах нескольких межатомных расстояний). Поэтому данное вещество было названо квазикристаллом [1].

Некоторое время спустя были найдены другие металлические сплавы с дальним порядком, но имеющие оси симметрии седьмого, восьмого, десятого, двенадцатого и т.д. порядков, запрещенные для кристаллов. В связи с этим расширилось и понятие квазикристаллов: в настоящее время под квазикристаллами принято понимать твердые металлические сплавы с дальним порядком, дифракционные пики которых расположены с некристаллографической симметрией.

Важную проблему физики квазикристаллов представляет их атомная структура. Их структуру можно понять с помощью математической теории замощения. Замощение — это покрытие всей плоскости или заполнение всего пространства неперекрывающимися фигурами.

Обычный кристалл представляет собой периодическую структуру из атомов или молекул. Любой кристаллической структуре присуща определенная симметрия. Кристаллы обладают дальним порядком двух типов, ориентационным и трансляционным. Трансляционный порядок означает возможность построить кристаллическую структуру путем трансляций элементарного строительного блока структуры с определенным расположением атомов на некоторый вектор элементарной ячейки кристалла. В таком случае говорят о существовании

дальнего порядка в кристалле. Ориентационный порядок означает, что поворот кристалла вокруг определенной оси совмещает атомные позиции с самими собой. Кристаллы могут иметь вращательную симметрию третьего, четвертого или шестого порядка. Например, если кристалл имеет ось симметрии третьего порядка, то его кристаллическая решетка не изменится после поворота на одну треть окружности. Структура элементарной ячейки большинства кристаллов основана на таких простых геометрических телах, как куб, тетраэдр и октаэдр. Структура квазикристаллов, таких, как сплав алюминия с марганцем, основана на другом геометрическом теле – икосаэдре. Икосаэдр – это многогранник, имеющий 20 граней, каждая из которых представляет собой равносторонний треугольник, 12 вершин и 30 ребер (рис. 1). Икосаэдр имеет симметрию пятого порядка: в каждой его вершине соединены пять граней. Геометрия икосаэдра занимает важное место во многих областях математического анализа, таких, как проблема решения уравнений пятой степени, теория групп [2], теория хаоса [3]. Икосаэдры невозможно упаковать так, чтобы они плотно, без зазоров, заполняли все пространство, поэтому они не могут служить элементарными ячейками кристаллов.

Хорошим аналогом кристалла может служить паркет (мозаика). Трехмерное пространство кристалла заполняется элементарными ячейками так же, как в паркете двумерное пространство заполняется плитками. Периодической мозаикой или разбиением плоскости называется такая мозаика, в которой можно выделить область, заполняющую без пробелов и наложений всю плоскость при трансляциях и параллельных переносах, то есть при сдвигах области без поворотов или отражений. Существует множество фигур, например: параллелограммов, правильных шестиугольников и др., из которых можно сложить периодическую мозаику. Суще-

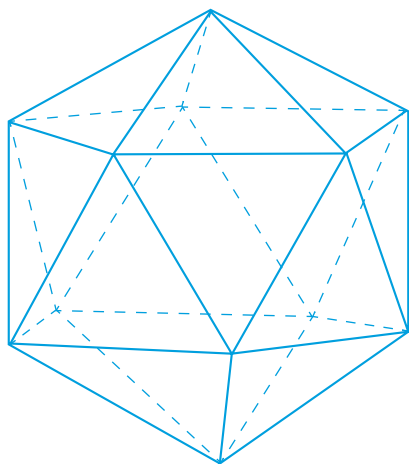


Рис. 1. Правильное платоново тело – икосаэдр

ет также множество и других фигур, из которых можно сложить и периодические и непериодические мозаики. Среди них особый интерес представляют квазипериодические замощения пространства двумя структурными единицами. Рассмотрение подобного замощения удобно начать с одномерного квазикристалла (цепочки атомов).

В одномерном случае удобной моделью замощения является цепочка, состоящая из короткого S и длинного L отрезков, порядок укладки которых вдоль цепочки описывается последовательностью чисел Фибоначчи. Числовая последовательность Фибоначчи определяется рекурсивной формулой

$$f_0 = 1, \quad f_1 = 1, \quad f_k + f_{k+1} = f_{k+2}, \quad (1)$$

то есть каждое последующее число в числовом ряду Фибоначчи равно сумме двух предыдущих. Хорошо известно, что в пределе

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{f_{k+1}}{f_k} = \tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,618..., \quad (2)$$

где τ , называемое *золотым сечением*, – число иррациональное. Беря два отрезка S и L и укладывая их вдоль прямой так, как показано на рис. 2, получим одномерную квазипериодическую последовательность Фибоначчи. Жирной линией на рис. 2 выде-

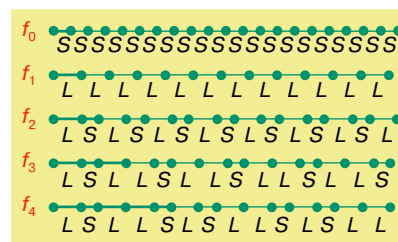


Рис. 2. Периодические приближения одномерного квазикристалла. Период структур выделен жирной линией. По мере увеличения порядка приближения (от f_0 к f_4) структура все более точно описывает квазипериодическую цепочку Фибоначчи

лена элементарная ячейка или мотив одномерной структуры. Цепочки со все большим и большим периодом последовательно генерируются заменой $S \rightarrow L$ и $L \rightarrow LS$. По мере увеличения в мотиве отношения числа длинных отрезков к коротким период рассматриваемой одномерной структуры возрастает и стремится к бесконечности (табл. 1). Так получается одномерный квазикристалл. Интересно, что ту же самую одномерную квазипериодическую

Таблица 1. Эволюция решетки Фибоначчи

| Период решетки | 1 | 1 | 2 | 3 | 5 | 8 | 13 | 21 | ... | ∞ |
|--------------------|---|---|---|---|---|---|----|----|-----|----------|
| Число отрезков L | | | 1 | 2 | 3 | 5 | 8 | 13 | ... | 1,618... |
| Число отрезков S | | | 1 | 1 | 2 | 3 | 5 | 8 | ... | |

структуру можно получить и другим способом, проецируя позиции атомов из двумерной периодической структуры на определенным образом ориентированную ось (рис. 3) так, чтобы $\text{tg } \theta = \tau^{-1}$, где θ — угол между данной осью и осью абсцисс.

В двумерном случае удобной моделью квазикристалла является паркет Пенроуза (рис. 4), разработанный за 10 лет до открытия квазикристаллов [1–4]. В мозаике Пенроуза требуются только две фигуры,

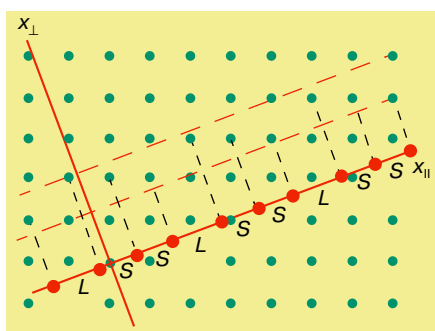


Рис. 3. Одномерный квазикристалл, полученный проекцией двумерной периодической решетки. На ось x_{\parallel} проецируются только точки, лежащие между двумя штриховыми линиями. Чтобы вдоль оси x_{\parallel} получилась последовательность Фибоначчи коротких S и длинных L отрезков, нужно определенным образом выбрать размер области между штриховыми линиями (вдоль оси x_{\perp}) и наклон оси x_{\parallel} относительно двумерной решетки

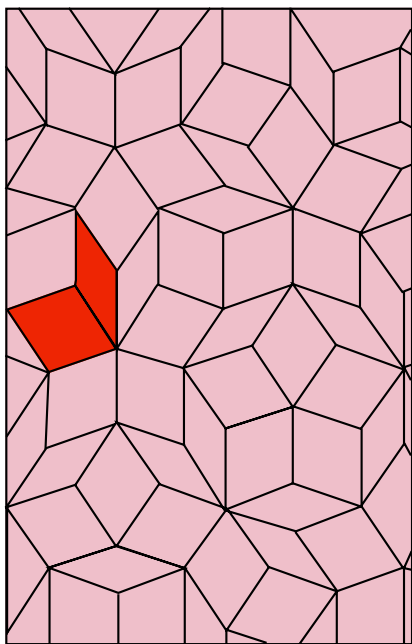


Рис. 4. Квазипериодический паркет Пенроуза

чтобы замостить всю плоскость без пустот и пересечения фигур: это два ромба. Внутренние углы одного ромба равны соответственно 36° и 144° (тонкий ромб), а другого — 72° и 108° (толстый ромб) (рис. 5, а). В бесконечной мозаике Пенроуза отношение числа толстых ромбов к числу тонких точно равно величине золотого сечения ($1,618\dots$), и, поскольку это число иррациональное, в такой мозаике нельзя выделить элементарную ячейку, которая содержала бы целое число ромбов каждого типа. Паркет Пенроуза не является периодическим замощением, так как не переходит в себя ни при каких сдвигах. Однако в нем существует определенный порядок, так как любая конечная часть этого замощения встречается во всем замощении бесчисленное множество раз. На рис. 4 видно, что это замощение обладает осью пятого порядка, то есть переходит в себя при повороте на угол 72° вокруг некоторой точки.

Трехмерное обобщение паркета Пенроуза, необходимое для реальных материалов и составленное из двух — острого и тупого — ромбоэдров (рис. 5, б), называется сетью Аммана–Маккея. Так же как и в двумерном случае, ромбоэдры не имеют общих внутренних точек и между ними нет промежутков. Заполнение пространства этими ромбоэдрами связано с симметрией икосаэдра и образует регулярный квазикристалл.

Наиболее широкое распространение в проблеме построения реальных квазикристаллических структур получил проекционный метод. Уже говорилось

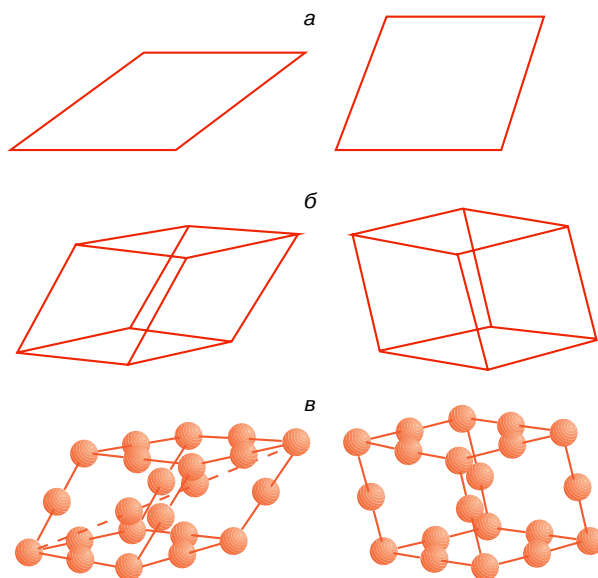


Рис. 5. Структурные блоки квазикристаллов: а — тонкий и толстый ромбы, составляющие двумерный паркет Пенроуза; б — острый и тупой ромбоэдры, составляющие сеть Аммана–Маккея; в — декорированные атомами ромбоэдры, изображенные на рис. 5, б

о его применении для построения модели одномерного квазикристалла с использованием двумерной периодической структуры. Для построения модели трехмерного икосаэдрического квазикристалла используется целочисленная периодическая структура — решетка в гипотетическом шестимерном пространстве и трехмерное подпространство, ориентированное иррациональным образом к шестимерной решетке. Узлы решетки, близкие к подпространству, проецируются в него, и эта проекция представляет собой модель регулярного квазикристалла. Для получения атомной структуры конкретного сплава полученную модель декорируют атомами различного сорта (см. рис. 5, в).

Существуют и другие методы построения квазикристаллических структур, например метод мультигридов, аналогичный проекционному, но позволяющий работать сразу в трехмерном пространстве [5], и другие, рассмотрение которых здесь нецелесообразно.

Конструкции такого типа хорошо объясняют четкость дифракционных картин от квазикристаллов, но обладают существенным недостатком: с самого начала постулируется существование дальнего порядка и не объясняется, как он возникает из ближнего упорядочения атомов. В то же время при росте кристалла из расплава атомы присоединяются к уже образовавшемуся зародышу по некоторым законам, имеющим локальный характер. Можно сказать, что прилипающие к поверхности зародыша атомы ничего не знают о том, что структура растет в некотором иррациональном направлении в гипотетическом многомерном пространстве. Атомы знают (в силу природы межатомного взаимодействия) лишь, какие локальные конфигурации можно образовывать, а какие нельзя. Оказывается, для трехмерного икосаэдрического квазикристалла существуют такие локальные правила, следуя которым можно образовать сеть Аммана—Маккея, или в двумерном случае — паркет Пенроуза. При отказе от каких-либо локальных правил мы приходим к модели случайного квазикристалла, который может быть получен путем случайной укладки многогранников с заданной симметрией.

С момента открытия квазикристаллического состояния важной проблемой является вопрос о его термодинамической устойчивости: при каких скоростях охлаждения из расплава будет образовываться квазикристаллическая фаза, будет ли она более устойчивой, то есть иметь меньшую энергию по сравнению с кристаллическим аналогом при данных условиях температуры, состава, давления, сколь долго она существует и не перейдет ли при изменении внешних условий в кристаллическую фазу. Первые открытые квазикристаллические икосаэдрические сплавы алюминия с марганцем можно было получить лишь путем быстрого охлаждения с определенной скоростью из жидкого состояния (при

более высокой скорости охлаждения получались аморфные фазы) либо другими столь же экзотическими методами [1]. Открытие квазикристаллической фазы в системе Al—Cu—Li и других показало, что квазикристаллы могут быть устойчивыми вплоть до температуры плавления и расти практически при равновесных условиях, как и обычные кристаллы.

Теоретически относительную стабильность квазикристаллического состояния можно изучать с помощью квантовомеханических расчетов энергии квазикристалла, в которых детали межатомного взаимодействия восстанавливаются из фундаментальных физических представлений, задавая электронное строение атомов, составляющих сплав, то есть их номер в Периодической системе элементов. Реализация таких “первопринципных” расчетов сложна, обычно используются упрощенными схемами, в которых металл рассматривается как совокупность атомов, каждый из которых погружен в некую эффективную однородную среду, отражающую его непосредственное окружение.

В рамках такого подхода можно рассчитать энергетику достаточно большого кластера. Подобные расчеты были выполнены для кристаллических и квазикристаллических фаз системы Al—Mn. В качестве модели квазикристалла был использован декорированный икосаэдр, состоящий из 54 атомов (икосаэдр Маккея). Оказалось, что различными комбинациями икосаэдров Маккея можно добиться существенного снижения полной энергии такого модельного квазикристалла по сравнению с кристаллической фазой сплава того же состава. Следуя такому пути, в принципе можно предсказывать возможность появления квазикристаллических фаз в различных металлических сплавах. Для полноты анализа термодинамической устойчивости квазикристаллической фазы необходим еще учет конфигурационного беспорядка, который может существенно изменить энергетическое состояние объекта. Для регулярных и случайных квазикристаллов этот вклад различен: в первом случае он просто равен нулю. Однако для реальных квазикристаллов, содержащих структурные дефекты, ситуация более сложная, так как появление атомных конфигураций, которых нет в основном состоянии регулярного квазикристалла, может сложным образом изменить энергию системы.

Квазикристаллы, как правило, сплавы металлических элементов. Но физические свойства квазикристаллов отличаются от свойств других металлических систем. Электросопротивление металлов увеличивается при возрастании температуры, концентрации примесей, структурных дефектов. Квазикристаллы не изоляторы и не полупроводники, но в отличие от металлов их электросопротивление при низких температурах аномально велико, уменьшается с ростом температуры и возрастает по мере

увеличения структурного порядка и отжига дефектов (длительный нагрев, устраняющий дефекты). Интересная закономерность наблюдается у декагональных квазикристаллов. Это слоистые объекты: квазикристаллические плоскости упакованы вдоль оси десятого порядка с конечным периодом. Вдоль оси упаковки проводимость ведет себя как в нормальном металле, а в квазикристаллических плоскостях — описанным выше образом.

Другая особенность — конечный, как и у металлов, линейно зависящий от температуры электронный вклад в удельную теплоемкость. По сравнению с металлом он занижен, но указывает на наличие свободных носителей заряда; у диэлектриков подобного вклада в теплоемкость нет.

Практически все квазикристаллические сплавы — диамагнетики. Исключение составляют сплавы с марганцем, являющиеся парамагнетиками.

Теория твердого тела прекрасно объясняет электронные свойства нормальных металлов и их сплавов. Отправным пунктом является периодичность кристаллической структуры. Однако теория еще не в состоянии объяснить, почему квазипериодичность является источником специфического поведения свойств. Для ответа на этот вопрос необходима большая экспериментальная и теоретическая информация об электронном строении (электронном спектре) квазикристаллов.

Интересны упругие и пластические свойства квазикристаллов. Упругие модули квазикристаллов меньше по величине, чем модули близких по составу кристаллических фаз. По упругим свойствам квазикристаллы гораздо ближе к аморфным металлам, чем к кристаллам. Пониженное значение упругих модулей указывает на более слабое межатомное взаимодействие, и на первый взгляд квазикристаллы должны легче деформироваться, чем их кристаллические аналоги. Однако высокая сила сопротивления движению дислокаций (линейных дефектов, ответственных за пластическую деформацию) в квазикристалле делает их менее пластичными и соответственно реальными кандидатами на роль эффективных упрочнителей в сплавах.

В настоящее время открыто более 200 квазикристаллических сплавов, свойства которых активно

исследуются. Эти объекты пока не нашли практического применения, но их изучение расширяет наши представления о строении вещества. Вопрос о квазикристаллическом состоянии не ограничивается физикой твердого тела. Симметричные свойства квазикристаллов обладают универсальностью. Это означает, что если какой-либо способ упаковки ячеек некоторой формы найден в твердом теле, то такой же способ упаковки “жидких ячеек” может быть обнаружен в гидродинамических течениях, проблеме хаоса (в структуре фазовой плоскости динамической системы) и др. Поэтому в исследование квазикристаллов вовлечены физики, математики, кристаллографы и материаловеды. Однако вопрос о природе квазикристаллического состояния материи и объяснении свойств квазикристаллов все еще остается загадкой, которую преподнесла нам Природа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нельсон Д.Р. Квазикристаллы // В мире науки (Sci. Amer.). 1986. № 10. С. 19–28.
2. Клейн Ф. Лекции об икосаэдре и решении уравнений пятой степени. М.: Наука, 1989.
3. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З., Усиков Д.А., Черников А.А. Слабый хаос и квазирегулярные структуры. М.: Наука, 1991.
4. Гарднер М. От мозаик Пенроуза к надежным шифрам. М.: Мир, 1993.
5. Корепин В.В. Узоры Пенроуза и квазикристаллы // Квант. 1987. № 6. С. 2–6.

* * *

Юрий Хоренович Векилов, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой теоретической физики Московского государственного института стали и сплавов. Область научных интересов: теория твердого тела, электронная теория неупорядоченных сплавов, квазикристаллы. Автор более 150 научных статей и научного открытия.