

## KVÁZIKRYŠTÁLY

V. Girman

*Katedra fyziky kondenzovaných látok, UPJŠ, Košice  
vladimir.girman@upjs.sk*

### **Abstrakt**

Štandardne je možné kryštál na základe jeho 1, 2, 3, 4 alebo 6 – násobnej symetrie priradiť do niektorej skupiny 32 člennej bodovej alebo 230 člennej priestorovej grupy. Existujú však aj také zvláštne kryštály, ktoré nespĺňajú tieto klasické pravidla symetrie, no napriek tomu istú symetriu vykazujú. Takéto kryštály nazývame kvázikryštály, alebo menej často kryštaloidy.

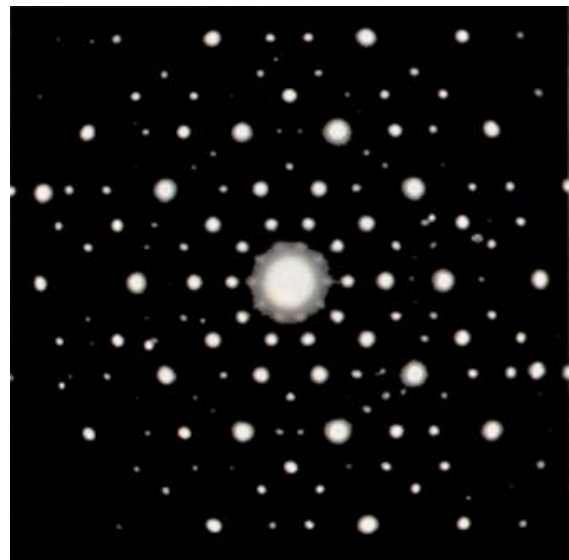
### **1. Úvod**

V roku 1982, keď bol izraelský profesor Daniel Shechtman v National Bureau of Standards vo Washingtone na hosťovaní, pozoroval na prudko ochladených zliatinách  $AlMn$  [1] pomocou transmisného elektrónového mikroskopu, zvláštne difraktogramy týchto zliatin. Na základe týchto difraktogramov usudzoval, že pozorovaná štruktúra má symetriu, ktorá je podľa klasických pravidiel kryštalografie zakázaná. Keď tieto snímky ukazoval ostatným kolegom, bol obvinený z toho, že si vymýšľa a prezentuje lacné podvrhy. Neskôr sa dokonca nevyhol ani ostrému posmechu vedeckej obce. Trval však na svojom a rozhodol sa prebádať túto záhadu spolu s tromi kolegami. Výsledkom ich práce bol článok z roku 1984 [2], dnes považovaný za prvú publikovanú prácu o kvázikryštalických štruktúrach.

### **2. Malá kryštalografická revolúcia**

To, čo Shechtman a kol. zistili bolo, že prudko ochladená zliatina  $Al_{86}Mn_{14}$  difraktuje elektróny podobne ako štandardný monokryštál [2], čiže pozorovaný bol bodový difraktogram (jeden z nich je na obr. 1). Problémom však bolo, že podľa tohto difraktogramu má zliatina ikosaedrálnu rotačnú symetriu, čo okrem iného znamená, že v nej nie je možné vykonať mriežkovú transláciu [2,

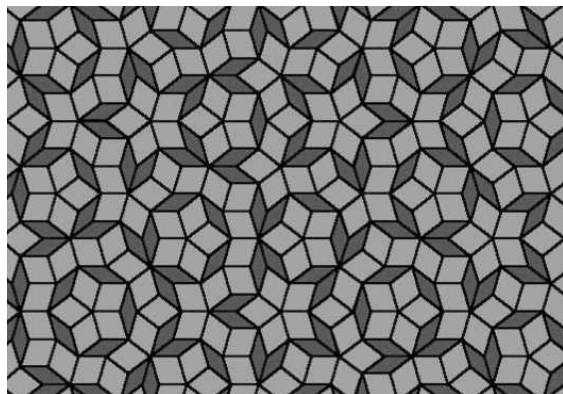
3]. Pozorovaný materiál teda svojou rotačnou symetriou svedčil o príbuznosti ku kryštalickým látkam. Navyše, atribút kryštálu získaval aj vďaka zvláštnemu usporiadaniu na dlhú vzdialenosť. Stále ho však nebolo možné považovať za kryštál v pravom zmysle slova. Bránila tomu predovšetkým zaužívaná a hlavne nie celkom presná definícia kryštálu.



Obr. 1: Jeden z difraktogramov, ktorý získali Shechtman a kol. [2].

Každému kryštálu je vlastná nejaká symetria. Hovoríme napríklad, že kryštál má trojnásobnú rotačnú symetriu, ak jeho otočením o  $120^\circ$  nadobudne zhodnú pozíciu s tou, ktorú mal pred otočením.

Dobrym príkladom na to je rovnostranný trojuholník. Takisto môže mať kryštál štvor alebo šesť násobnú symetriu. Ak by sme si vyskúšali vyskladať plochu z trojuholníkov, štvorcov alebo šesťuholníkov, dokázali by sme ich krásne pospájať. Problém však je s päť násobnou symetriou. Kryštál túto symetriu nemôže mať z rovnakého dôvodu, z akého nie je možné zostaviť rovinnú mozaiku pomocou plošných útvarov jedného druhu, ktoré majú päť násobnú symetriu, teda pomocou pravidelných päťuholníkov [3]. Ak by sme to chceli urobiť, tak by sme zistili, že to nie je možné bez toho, aby medzi päťuholníkmi neboli medzery, alebo aby sa neprekrývali [4]. Pri snahe o vyskladanie plochy prvkami päť násobnej symetrie pripadá do úvahy jedine riešenie, ktoré navrhol Roger Penrose. Vymyslel teseláciu, ktorá vyžaduje iba dve základné bunky – kosoštvorce, ktorých uhly sú  $36^\circ$  a  $144^\circ$  pre jeden a  $72^\circ$  a  $108^\circ$  pre druhý kosoštvorec.



Obr. 2: Penroseová mozaika.

V tejto mozaike sa dá nájsť niekoľko motívov pravidelného päťuholníka vyskladaného zo spomínaných kosoštvorcov. Zaujímavosťou je, že podiel počtu širokých a úzkych kosoštvorcov Penroseovej mozaiky je rovný presne zlatému rezu. Ako je známe, samotné číslo

zlatého rezu je iracionálne, čo znamená, že v Penroseovej mozaike nemožno definovať takú bunku, ktorá by mala celistvý počet oboch kosoštvorcov, a to v rovnakom pomere ako v nekonečnej teselácii. Navzdory tomu môžeme povedať, že Penroseová teselácia má orientačné usporiadanie ďalekého poriadku, s ktorým sa stretávame u kryštálov [3]. V určitom zmysle sa dá Penroseovej teselácii prisúdiť aj istá translácia na diaľku. Ak by sme Penroseovej mozaike prisúdili do každého priesečníku čiar jeden atóm, rozptyľovala by dopadajúce elektróny podobne ako kryštál. Len s tým rozdielom, že difraktogram by mal päť násobnú symetriu. Podobne by to bolo aj ostatnými zakázanými symetriami.

Zaujímavejšie sú však trojrozmerné Penroseové teselácie, ktoré ako model už majú bližšie k realite. Podobne ako tie dvojrozmerné, aj tieto trojrozmerné zložité konštrukcie majú usporiadanie ďalekého poriadku a rovnako aj transláciu na diaľku. Na zostrojenie konštrukcie kvázikryštalických mriežok bolo vyvinutých niekoľko metód [5]. Všetky sú však pomerne zložité a vyžadujú istú dávku matematickej abstrakcie. Skutočnosť je totiž taká, že ak chceme v kvázikryštáloch nájsť symetriu známu z klasických kryštálov, musíme svoje predstavy stavať na tzv. poruchovej funkcii, ktorá vychádza z Fibonacciho postupnosti [7]. Zložitými úvahami potom cez fenomenologické Landauove teórie [9] a Fourierové transformácie dospejeme k záveru, že v šesť rozmernom priestore majú kvázikryštály aj takú symetriu, akú si vyžadujú zákony klasickej kryštalografie. Našťastie, dnes už existujú metódy projekcie šesťrozmernej mriežky kvázikryštálu na trojrozmernú, čo umožňuje jednoduchšiu manipuláciu s kryštalografickými výpočtami. Celé toto zistenie malo nakoniec za následok zmenu

definície kryštálu. Pravdepodobne najvýstižnejšia je tá, ktorú navrhli Dornbergerová-Schiffová a Grellová [6]: „Kryštál je teleso, ktoré obsahuje malý počet druhov stavebných jednotiek a malý počet druhov ich konfigurácií“.

### 3. Typy kvázikryštálov

Najlepší spôsob ako klasifikovať kvázikryštály je rozlišovať ich na základe kryštalografických pravidiel symetrie, vychádzajúc pri tom z difrakčných záznamov. Na základe toho dokážeme rozlíšiť štyri druhy kvázikryštálov: ikosaedrálne, oktagonálne, dekadonálne, a dodekagonálne. Posledné tri vykazujú 8, 10, a 12 násobnú rotačnú symetriu okolo jednej z troch osí, teda v jednom zo smerov sú podľa toho periodické.

Naproti tomu ikosaedrálne fázy nie je periodická ani v jednom z troch smerov. Ďalej je známe, že všetky ikosaedrálne fázy binárnych zliatin typu Al + Mn, Fe, Cr, Ru, V, W, Mo a Ni, ako aj zliatin MgAlZnCu, TiVNi, MnNiSi, AuLiAl, ZnLiAl, GaMgZn, AgMgAl, PdUSi, TiNiSi sú metastabilné. Ale nájdú sa aj stabilné ikosaedrálne fázy, napr. AlCuLi, AlCuFe, GaMgZn, AlCuRu, AlCoOs, AlPdMn a AlPdRe. Ich stabilita je závislá od podmienok prípravy.

Oktagonálne kvázikryštály boli objavené v prudko ochladených zliatinách CrNiSi a VNiSi. Doteraz nie sú známe žiadne stabilné kvázikryštály tohto druhu.

Dekagonálne kvázikryštály sa podobne ako ikosaedrálne po prvý krát pozorovali v zliatine AlMn. Je to pravdepodobne kvôli ich veľkej príbuznosti a akejsi spojitosti. Pridanie už malého množstva Si do zliatiny AlMn potláča tvorbu ikosaedrálnej fázy a podporuje vznik fázy dekadonálnej. Známe sú tri stabilné dekadonálne kvázikryštály: AlCuCo, AlCoNi a AlMnPd.

Dodekagonálne kvázikryštály tvoria najmenšiu skupinu kvázikryštalických druhov. Po prvý krát boli pozorované pomocou difrakčných záznamov zliatiny NiCr. Tento experiment sa však už nepodarilo zopakovať. Dodekagonálna fáza sa môže objaviť v prudko ochladených zliatinách VNi a VNiSi. Čo sa týka stability, platí pre ne to, čo pre oktagonálne kvázikryštály – doteraz neboli objavené žiadne stabilné.

### 4. Niektoré vlastnosti a aplikácie kvázikryštálov

Bolo zistené, že elektrická vodivosť a magnetické vlastnosti kvázikryštalických a amorfných zliatin sa vyznačujú podobnými rysmi. V porovnaní s kryštalickou fázou, kde je magnetická susceptibilita teplotne nezávislá, je u kvázikryštálov táto vlastnosť silne teplotne závislá. Taktiež bolo zistené nehomogénne rozloženie magnetických momentov v kvázikryštáloch. Ďalej bola zmeraná hustota hmotnosti, merné teplo a Youngov modul pružnosti pri izbovej teplote ikosaedrálnej fázy AlMn. V porovnaní s kryštalickou fázou je jej hustota hmotnosti menšia o 1%, merné teplo vyššie o 3% a Youngov modul pružnosti menší o 20% [8]. Tieto vlastnosti však nie je možné zovšeobecniť na všetky kvázikryštály. Potvrdzuje to skutočnosť, že niektoré kvázikryštály majú vysoký elektrický odpor (napr. AlCuFe má 4300  $\mu\Omega\text{cm}$ , a to aj pri teplote 4K), iné zase majú elektrický odpor nízky (AlCuRu). Niektoré kvázikryštály sú feromagnetické, iné nie sú, atď.. Mnoho autorov sa však zhoduje na myšlienke, že kvázikryštály sú akousi medzifázou v intervale kryštalickej a amorfnej fázy. Svedčí o tom napr. fakt, že Mössbauerovské spektrum, ako aj spektrum získané nukleárnou magnetickou rezonanciou kvázikryštálu AlMn sa veľmi podobajú spektrám amorfnej modifikácie,

ale na druhej strane táto zliatina zároveň vykazuje isté usporiadanie a periodicitu. Zaujímavé využitie našli kvázikryštalické látky v domácnosti. Kombinácia nízkej adhézie a zvýšenej abrázie a odolnosti voči poškriabaniu ich predurčila na použitie ako povrchových vrstiev kuchynského riadu, a vôbec na rôzne povrchy v domácnosti, či v reštauračných zariadeniach. V iných aplikáciách sa využíva plasticita kvázikryštálov za vysokých teplôt v kombinácii s oxidmi zirkónia, ako tepelná ochranná vrstva na rôznych kovových substrátoch. Ďalej sú to rôzne povlaky, ktoré vykazujú nízku abráziu a koeficient trenia, nízkonákladové absorbéry UV žiarenia a podobne. Tiež je možné nechať kvázikryštalickú fázu vyprecipitovať vo forme nanočastíc v kovových zliatinách, čím sa dosiahnu vyššie pevnostné vlastnosti matrice [10].

#### Použitá literatúra

- [1] HARGITTAI I.: *Quasicrystals: 25 years*. In *Structural Chemistry*, Volume 18, Number 5 / October, (2007), ISSN 1040-0400, pp. 533 – 534.
- [2] SHECHTMAN D. et al.: *Metallic phase with long-range orientational order and no translation symmetry*. In *Physical Review Letter*, Vol. 53, No. 20, November (1984), pp. 1951 – 1954.
- [3] FIALA J.: *Kvazikryštaly*. In *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. Číslo 6, roč. 36, (1991), CS-ISSN-0032-2423, pp. 336 – 345.
- [4] HAMMOND CH.: *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 2nd edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, Great Britain, (2008), ISBN 978-0-19-850552-5.
- [5] DVOŘÁK V.: *Kvazikryštaly – základní charakteristiky*. In *Československý časopis pro fyziku*. Sekce A, svazek 38, 1/1988, (1988), ISSN 0009-0700, pp. 1 – 30.
- [6] MIKLOŠ D.: *Nová definícia kryštálu*. In *Československý časopis pro fyziku*. Sekce A, svazek 38, 1/1988, (1988), Academia Praha, ISSN 0009-0700, pp. 75 – 81.
- [7] PECHARSKY V. K., ZAVALIJ Y.: *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, USA, (2005), E-ISBN 0-387-2456-7.
- [8] DVOŘÁK V.: *Kvazikryštaly – fyzikální vlastnosti*. In *Československý časopis pro fyziku*. Sekce A, svazek 38, 2/1988, (1988), Academia Praha, ISSN 0009-0700, pp. 105 – 130.
- [9] ELSER V., HENLEY CH. L.: *Crystal and Quasicrystal Structures in Al-Mn-Si Alloys*. In *Physical Review Letters*. Vol. 55, No. 26, December (1985), pp. 2883 – 2886.
- [10] DUBOIS J. – M.: *Useful Quasicrystals*. World Scientific, (2005), ISBN 9810232543.