

成果与应用

准晶研究及其在中国科学院的进展

郭 可 信

(学部委员、中国科学院北京电子显微镜开放实验室研究员)

五次对称与准晶的发现

准晶 (Quasicrystal) 是准周期晶体 (Quasiperiodic Crystal) 的简称。顾名思义, 它仍然是晶体, 只不过是其中的原子分布不象传统的晶体中的那样具有周期性, 只有准周期性。

Häuy 在 18 世纪末研究方解石时, 认识到无论是六角柱方解石, 还是菱面体方解石, 都是由很多的菱面体单元(晶胞)在三维空间中周期性排列而成的。Bravais 在 1850 年总结出晶体的平移周期性, 也就是说, 晶胞在空间中的周期排列方式只有 14 种, 可用 14 种空间点阵概括。受周期平移对称性的约束, 晶体的旋转对称只能有 1、2、3、4、6 五种(1 是旋转 360° 复原, 等于无旋转对称), 而 5 次旋转与 6 次以上的旋转对称都是不可能的。因此, 5 次与 6 次以上的旋转对称就被排斥在经典晶体学之外, 称为非晶体学对称 (Noncrystallographic Symmetry)。本世纪初, Laue 等发现 X 射线在晶体中的衍射后, 用这种方法测定的成千上万种晶体结构中原子的分布不但都有平移周期性, 而且其旋转对称也只限于上述五种。因此, 尽管“为什么晶体一定要有周期性平移对称?”这一命题从来没有被证明过, 但谁也没有怀疑它的正确性。

1984 年末 Shechtman 等首先在急凝固的 Al-Mn 合金中发现了一种给出明锐 5 次对称电子衍射图的合金相, 并称之为“具有长程取向序而无平移序”的物质。几乎在同时, Levine 及 Steinhardt 在研究液态中具有 5 次对称的原子簇时, 从理论上计算出明锐的 5 次对称衍射图, 并称这种具有 5 次对称而无周期平移序的物质为准周期性晶体(准晶)。理论与实践都充分肯定了 5 次对称的客观存在。

Shechtman 等是在研究用急凝固方法使较多的 Cr、Mn、Fe 等合金元素溶于 Al 中以得到高强度铝合金时, 无意中发现 5 次对称准晶的。当时我们北京电子显微镜实验室正从事研究用 Ti、Al 强化的 Ni 基高温合金, 发现其中的一些合金相也给出 5 次对称电子衍射图。在此基础上, 张泽等人在 1984 年秋制备了急冷的 Ti_2Ni 合金。稍后在这个合金中发现了 5 次对称准晶。这是第一次在过渡族金属合金中观察到准晶, 从而扩大了准晶出现的合金范围。此外, 还对其微观结构进行了细致的电子衍射和高分辨电子显微象观察。

5 次对称准晶的发现在与晶体学有关的固体科学界产生很大的震动。1985 年 1 月 24 日

出版的“Nature”杂志刊登了标题为“面对 5 次对称?”的评论。同一天出版的“New Scientists”中的评论所用的标题是“晶体学规律的瓦解”。实际上,准晶的出现不是晶体学规律的瓦解,而是进一步的发展、补充和完善。传统晶体学只考虑周期性晶体,现在也要考虑准周期性的晶体。两者不是互相排斥,而是相互补充。

非晶体学对称与准周期性

一旦 5 次对称这个禁区被突破,二维 8 次对称、10 次对称、12 次对称准晶和一维准晶接连被发现。我院科技人员在这方面做出了重要贡献。王宁和陈焕在 Cr-Ni-Si 及 V-Ni-Si 合金中首次观察到 8 次对称准晶;冯国光等较早地在 Al-Fe 合金中观察到 10 次对称准晶,并指出它与 5 次对称准晶的内在联系;陈焕等对 12 次对称准晶进行了细致的观察与分析;这些都已成为有关这些二维准晶的重要文献,被经常引用。上述准晶都是在我院北京电子显微镜开放实验室用电镜观察到的。

这些二维准晶的特点是有 8 次、10 次或 12 次旋转轴,在这个轴的方向上有周期性,而与这个轴正交的平面则显示二维准周期性。二维准晶具有层状结构。李兴中、何伦雄等人发现基本层厚为 0.4 纳米,10 次准晶在 10 次轴方向的周期是 0.4、0.8、1.2 或 1.6 纳米。我们发挥准晶合金学的优势,制备 AlCuCo 准晶单晶,利用 Laue 当年工作过的慕尼黑大学晶体学实验室在非周期结构测定方面的丰富经验,很快用 X 射线单晶衍射测定了 AlCuCo 10 次准晶中的二维准晶层。这是一次成功的国际合作。

准晶的新颖旋转对称无疑对人们认识物质的微观结构有重要意义。我们对准晶的物性研究开始不久,就已经获得了一些新结果。下图所示的是电阻随温度变化的各向异性。在 AlCuCo 二维准晶中,沿 10 次轴这个周期方向,电阻随温度升高而增大(圆圈),与金属中的情况一致;而在与此正交的准周期方向,电阻随温度升高而减小(圆点),与半导体相似。这种反常的各向异性可能对制造电子器件有用。美国贝尔实验室也在进行类似的研究。

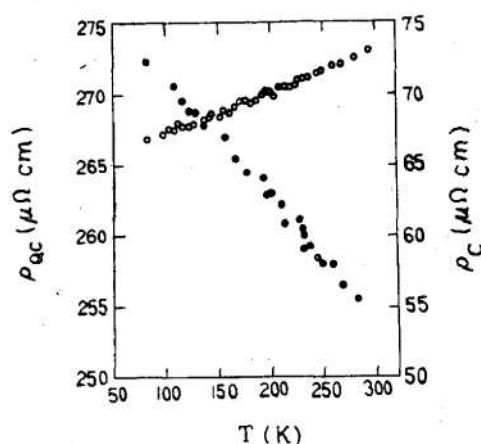


图 1 电阻随温度变化的各向异性
 ρ_C ——周期方向的电阻率; ρ_{QC} ——准周期方向的电阻率。

准晶的合金学

准晶是首先在 Al 合金及过渡族金属合金中发现的,迄今在这两大类合金中发现的准晶已不下五、六十种。下表中列出了一些二元 Al 合金中的准晶, I 表示三维 5 次对称准晶, D 表示二维 10 次对称准晶, 两者是相关的。其中标有“*”的是我们发现的,在总数 18 个中占 8 个。下边一行是与准晶有关的合金相(未全部列出)。

V	VI	VII	VIII		
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
I	I	I	I?		
	D*	D	D*	D*	D*
$Al_{49}V_7$	$Al_{49}Cr_{17}, Al_4Cr$	$Al_{12}Mn, Al_4Mn$	$Al_{13}Fe_4$	$Al_{13}Co_4$	—
Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
	I		I		
			D*	D*	D
	$Al_{12}Mo$		$Al_{12}Ru, Al_{13}Ru_4$	$Al_{13}Rh_4$	Al_3Pd
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
	I	I			
	$Al_{12}W$	$Al_{12}Re$	D* $Al_{13}Os_4$	D* a	D a

a: 有一六角合金相,与 $\alpha(AlFeSi)$ 结构相同,主要是二十面体结构单元连接

显然,在这个局部周期表中,准晶的出现是有规律的。在 Al 与 V—VII 族金属的合金中,主要生成三维 5 次对称准晶(I),而在 Al 与 VIII 族金属的合金中,主要生成二维 10 次对称准晶(D)。在 Al-Mn 等合金中,两种准晶还可能都出现,三维 5 次对称准晶还会在加热过程中转变成二维 10 次对称准晶。一则说明这两种准晶的结构有内在联系,二则说明这可能是三维 5 次对称准晶向周期性晶体转化的初始阶段(二维 10 次对称准晶在 10 次轴方向有一维周期性)。

继续加热,这些准晶就会转变成有关的合金相(传统的周期性晶体)。表中准晶下边一行列出了一部分(在急冷凝固后)与准晶共存或(加热后)由准晶转变成的合金相。它们的共同结构特征是有大量的 20 面体或类似的结构单元。在 $Al_{12}M$ ($M = Mn, Mo, Ru, W, Re$) 中,1 个 M 原子处于 20 面体中心,12 个 Al 原子处于 20 面体的 12 个顶角上,构成一个 20 面结构单元。 $Al_{12}M$ 就是由这些 20 面体结构单元构成的。在 $Al_{49}M_7$ ($M = V, Cr$), M 原子仍在 20 面体中心,Al 原子仍在顶点处,但是 $Al:M < 12$, 因此这些 20 面体就势必要互相穿插连接在一起。两个 20 面体结合在一起,可以共一个顶点,共一个棱(两个顶点),共一个三角面(三个顶点),或穿插在一起,共五个顶点。

由此可见,准晶与有关的合金相有相似的成分和局部结构,在 5 次及 10 次对称准晶中,准晶及有关的晶体都是由 20 面体或类似结构单元构成的。在缓凝固过程中,这些 20 面体原子簇排列成有维平移周期序的传统晶体。在急凝固的情况下,这些 20 面体原子簇就会在近程力的作用下排列成准晶,而且往往还是有大量缺陷的准晶。这些与准晶有相同结构单元、往往与准晶共存、并可由准晶直接转变得出的晶体相一般称为类准晶晶体相,简称为近似相 (Approximant)。也有人称之为周期性准晶或准维晶,不过这些名词不很确切,容易混淆。

我们比较早地认识到准晶与类准晶晶体在化学成分及局部结构两方面的相似性。这不但为我们寻找新的准晶合金提供了线索,而且为深入认识一些合金相结构开辟了途径。不同金属间生成的合金相,一般说来比较简单,晶胞尺寸不大,一个晶胞中少则几个原子,多则几十个原子。但是 Al 与过渡族金属生成的合金相中,晶胞尺寸有时会大到 2—3 纳米,每个单胞中有成百上千个原子。过去对此一直没有找到确切的答案,直到近几年才认识到它们是与准晶有关的类准晶晶体相。

从上面的简单介绍可以看出,我们在准晶这一凝聚态物理前沿的研究是有特色的,特别是在准晶的对称性及准晶的合金学研究方面,我们居于国际领先地位。在准晶研究的创始人之一 Steinhardt 于 1989 年初做的准晶文献统计中,我国学者发表的准晶论文数目占世界第 4 位,如以作者所在单位统计,中国科学院占第 2 位。但是我们也应该清醒地看到,我们在准晶的电子理论和物性研究方面起步较晚,与世界先进水平还有不小差距,需要我们加倍努力。

准晶的发现不过是五、六年的时间,目前只能说对其暴露在外面的特征(如新颖的对称性,结构的准周期性)有了一些初步的了解,距离认识其中的奥妙还相差很远,甚至可以说尚未开始。不过,新颖的对称性与准周期性肯定会产生新颖的性能与用途,这还有待我们去探索、发现。