

“准晶的结构与性能”研究的意义与进展

郭可信*

【摘要】 准晶是1984年底才发现的,由于它不具有通常晶体的平移周期性,又显示5次、8次、10次、12次等所谓的“不允许的”旋转对称性,因此在固体科学界产生很大的震动。起初,它被认为是介于晶态与非晶态之间的一种新的物质态。深入的实验与理论分析指出,准晶中原子的位置也有长程序,只是只有准周期性而无周期性。这就迫使人们重新认识和定义晶体为有严格位置序的固体,空间点阵如周期性都不是晶体的必要条件,旋转对称也不限于由周期平移所限制的1,2,3,4,6几种。

我国的科学工作者在1984年发现5次旋转对称,1985年初独立地在过渡族金属合金中发现准晶。在这之后,又首次发现8次对称准晶,在10次对称准晶和12次对称准晶方面也做了大量的出色工作。我们在准晶的晶体学和合金学方面的研究始终处于国际前列。

在1989年列为国家自然科学基金重大项目以来,研制出毫米级大小的AlCuCo10次准晶,用经典的X射线单晶衍射方法测定了它的结构,测定了周期方向(10次轴方向)与准周期方向传导性能的各向异性,研究了准晶与有关晶体间点阵与原子位置间的对应关系及连续相变过程,这些都是有创新的进展。

一、重大意义

准晶(Quasicrystal)是准周期性晶体(Quasiperiodic Crystal)的简称。众所周知,传统的晶体中原子的排列呈三维周期性关系,可以用一种单胞在空间中的无限重来描述。因此,晶体的平移对称可以用14种布喇菲空间点阵概括。受此制约,晶体只能有1,2,3,4,6次旋转对称,5次及6次以上的旋转对称都是不允许的。这是很明显的,我们可以用长方形,三角形,正方形布满一个平面,而不能用五角形布满一个平面。传统晶体的这些对称规律是几百年来矿物学和晶体学研究的总结。本世纪初劳厄发现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也都遵循这些对称规律。因此,尽管“晶体为什么一定要有周期性平移对称?”这一命题从来没有证明过,但也没有人怀疑它的正确性。

1984年末,Shechtman等首先报道,在急冷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在研究液态中的包含有5次对称的二十面体原子簇时,从理论上计算出5次衍射图,并称这种具有5次及其它取向序而无周期平移序的物质为准周期性晶体或准晶。理论与实践的完美结合,充分肯定了5次旋转对称的客观存在。这在与晶体学有关的所有固体科学界产生了很大的震动,竟向研究,五年来已发表了近千篇论文。

* 中国科学院北京电子显微镜实验室。

该研究课题为国家自然科学基金“七五”期间重大项目

起初,人们认为准晶态是具有长程序的晶态与只有短程序的非晶态之间的一种新的物质态。甚至有人称之为二十面体玻璃,二十面体是指它具有包括6个5次旋转轴的二十面体对称,玻璃表示无长程序。另一种极端的看法是,它是5,10或20个同样晶体并列在一起的孪晶。现在这两种看法都已被大量的试验工作和理论分析所否定了。早在1974年英国数学家Penrose就设计出一种没有周期平移的五次对称拼图,它由顶角为 72° 及 36° 两种菱形拼成。它们的连接虽无周期性,但却有严格的规定。换句话说,准晶与传统的晶体一样,原子的分布有严格的位置序,因此能给出明锐的衍射。只不过是在传统的晶体中,原子呈三维周期性排列,而在准晶中原子呈准周期排列。

由此可见,准晶的发现扩大了晶体学的范畴,既包括有周期性平移对称的传统晶体,也包括只有准周期性平移的准晶。没有周期性平移的约束,旋转对称也就不再限于传统晶体中的常见的几种,而可能有5次及6次以上的旋转对称。这对传统晶体学无疑是一个重要的补充和发展。

如前所述,准晶最早是在急冷的Al-Mn合金中发现的,当时人们是想通过急冷凝固使更多的合金元素固溶于铝中得到强度更高的铝合金。广泛探索的结果,不但发展出不少高强度铝合金,如比重比铝还低的铝锂合金,还无意中发现了5次对称和准晶。由于采用急冷凝固,准晶颗粒非常小(一般小于1微米),只能在电子显微镜中放大几万到几十万倍的情况下加以研究。这种微准晶的多晶体并未显示出有意义的性能,因此做为新材料并未引起人们的注意。几年来准晶的研究一直属于基础研究,只有物理学家对准晶的微观结构及其特殊的对称性感兴趣,如美国物理学会每年一度的年会中都有五个准晶分会场,讨论准晶的结构,性能和电子理论。

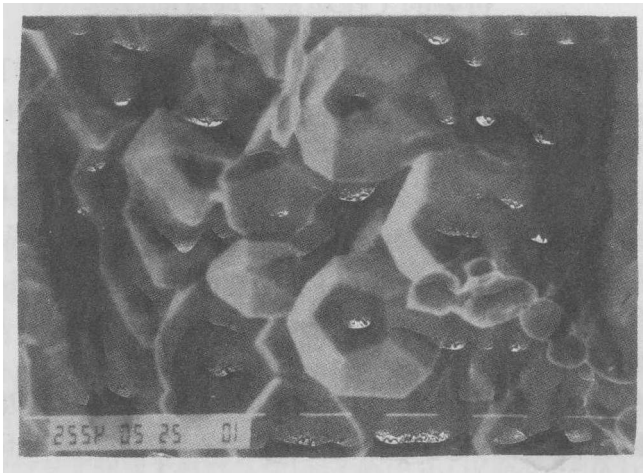


图1 AlCuFe二十面体准晶的五角十二面体生长形貌

1987年台湾的青年科学家蔡安邦等在日本东北大学用缓冷凝固的方法长出毫米大小的AlCuFe二十面体准晶(图1),这是一种三维准晶,通过12个五角形中心有6个5次轴,3个五角形的顶点有一个3次轴,通过每个五角形的棱边的中点有一个2次轴,合起来显示二十面体的235对称。后来,何伦雄等在AlCuCo合金缓冷凝固过程中长出毫米大小的10边相准晶(图2),这是一种二维准晶,沿10次轴方向原子的分布具有周期性,而在与此正交的平面内

具有准周期性。初步测量的结果,在周期方向电阻随温度呈正变关系,与金属相似,而在准周期方向呈负变关系,与半导体相似。美国电话电报公司也得到了类似的结果,在今年2月8日举行了记者发布会,认为准晶将来可能制成有用的电子器件。

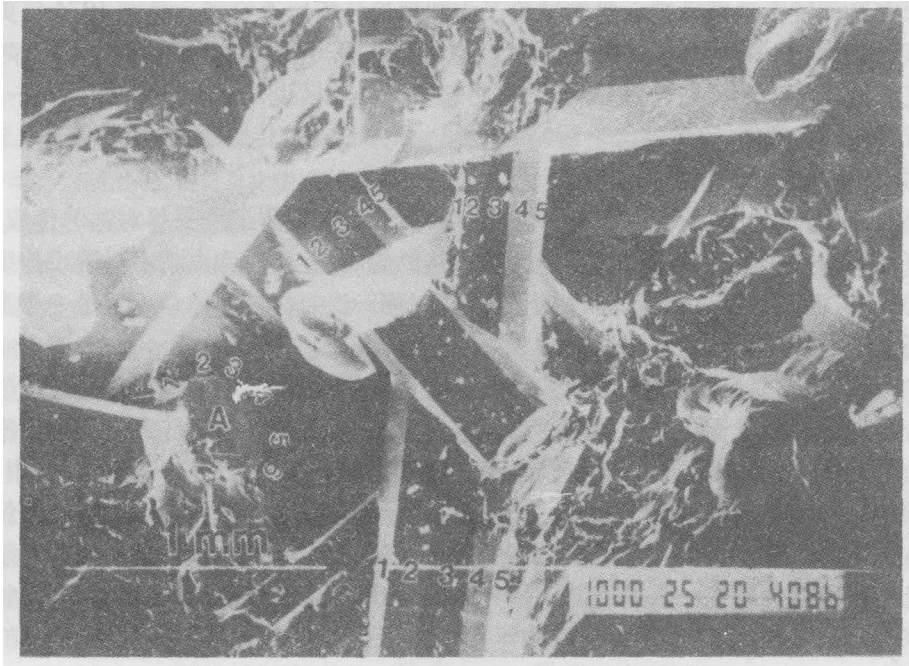


图2 AlCuCo 十次对称准晶的10重棱柱面生长形貌

二、过去的工作和重大项目的立项

当国外的材料科学家忙于用急凝固方法发展高强度铝合金时,我们正从事高温合金的研究。1984年,王大能等观察到5次对称电子衍射图。在此基础上,张泽等在急冷的镍钛合金中得到二十面体准晶,并对其微观结构进行细致的电子衍射研究和高分辨电子显微象观察。他们的这些创新研究获得了第一届吴健雄物理奖和1987年国家自然科学奖一等奖。

一旦5次对称这个禁区被突破。8次对称,10次对称,12次对称准晶接踵被发现。这些准晶都属于二维准晶,在主轴(8次,10次或12次)方向呈周期性平移对称,而在与此正交的二维平面呈准周期平移对称。青年研究生王宁和陈焕因发现8次对称及12次对称准晶而在1990年获第二届吴健雄物理奖。

这些新颖的旋转对称无疑对人们认识物质的微观结构有重要意义,因此我们的这些工作受到国内外同行的重视。此外,我们还较早地发现了准晶与有关的晶相不但有相似的化学组成,还有相似的局部结构。换句话说,准晶与有关晶相是由相同的结构单元组成的,在晶相中这些单元呈周期性排列,而在准晶中则呈准周期排列。这就为寻找新准晶指明了方向,因此在很多合金系中制备出准晶。截止到1988年,在已发现的准晶合金中约有半数是我国科学家的研究成果。

由此可见,我们在准晶的晶体学(特别是新的旋转对称)和准晶合金学方面的研究是处于国际领先地位的。在准晶的结构模型、相变及缺陷方面也有良好的基础,而在准晶的物性及电

子理论方面仍处于起步阶段。到1988年底已在国际学术刊物上发表有关准晶论文55篇。根据国外的统计,按作者国籍排名,我国排在美、日、法之后居世界第四位,按作者单位排名,中国科学院仅在日本东北大学之后排第二位。

为了保持和发扬我们的优势,克服我们的弱点,在国家自然科学基金委员会数理学部的主持下,由中国科学院北京电子显微镜实验室、金属研究所、物理研究所、武汉大学、华南理工大学等单位的准晶研究人员,在1988年底组成我国准晶研究的主力队伍,承担“准晶的结构与性能”这一重大项目,由郭可信任此项目主持人,分01—06六个课题进行:

01 准晶的合金学——广泛探索准晶相出现的新合金系,研究新准晶相的结构类型,找出准晶生成的规律。

02 准晶生长与工艺——研究准晶生长的条件及工艺,生长大尺寸准晶单晶及大面积准晶多晶薄膜,特别是在激光束、离子束与电子束作用下准晶薄膜的生成工艺。

03 准晶晶体学与结构模型——研究准晶的对称性,准点阵与结构模型,以及准晶的衍射与成像理论。

04 准晶的相变与缺陷——研究准晶中的缺陷,非晶、准晶及晶体间的相变,特别是三维准晶,二维准晶,一维准晶与稳定晶体相之间的结构联系。

05 准晶物性——研究准晶的电学、磁学、力学、光学特性及原激发,探索准晶的耐磨性与耐腐蚀性。

06 准晶的电子理论——研究低维至三维准晶体的电子性质,计算与电子结构有关的物理性能及准晶稳定性,电子与准晶体的相互作用。

预期在1989—1991三年间,在上述准晶的基础研究中,将会取得三、四项有创新的成果,在国际有影响的学术刊物中每年发表约40篇论文。

三、1989年的进展

本重大项目在1989年中在国际学术刊物上发表论文25篇,投稿21篇已被接受,可以说取得全面进展,其中突出和较突出的进展有:

1. 长出毫米级AlCuCo₁₀次准晶,测定了它的电导、热电势、霍耳效应各向异性

在1988年首先长出数十微米大小的AlCuCo十棱柱准晶的基础上,添加少量硅,长出长数毫米、直径约半毫米的十棱柱状准晶,并由物理研究所张殿林等测定其电导、热电势、霍耳效应沿十次轴周期方向及垂直于十次轴的准周期方向的差异(已在物理评论B刊出)。这是国际上首次用准晶单晶测定的物性结果,引起国外重视。

2. 首次发现具有立方对称的准晶

已发现的准晶都具有非晶体学旋转对称(如5次,8次,10次及12次),因此一般认为准晶的准周期性与非晶体学旋转对称有关。我们在国际上首次发现具有立方对称的准晶,可以说是一个新的突破。

3. 从相位子场角度研究准晶与有关晶体间的结构联系正在全面深入开展

除了二十面体准晶向体心立方晶体及八次准晶向 β -Mn转变外,还研究了二维十次准晶向一维准晶的相变,进而研究了立方、六角、正交、单斜大晶胞晶体与二十面体或十棱相准晶间的结构联系。已有三篇论文在物理评论B刊出,还将有更多论文在这个刊物、晶体学报、哲学

杂志等刊出,标志着我国在这方面的正在全面深入展开。

4. 电子结构研究正在从一维准晶转变到二维准晶

前两年我国的准晶电子结构研究多是一维超晶格,1989年已有两篇二维准晶电子结构的论文在物理评论 B 上发表,这是一个可喜的开端。鉴于超晶格研究已分别列入国家科委、中国科学院与国家自然科学基金委员会的重大项目,今后我们将主要支持二维准晶的电子结构研究。

四、几点体会

1. 组际间的合作

在已发表或即将发表的 46 篇论文中有五分之一是两个课题组合作完成的。这样可以联合发挥各自的智力和物力(设备、技术)优势,取得好结果。如 02 组王宁等在实验工作中研究了八次准晶向 β -Mn 结构的连续相变过程,04 组麦振洪等对此进行了相位子场的分析与模拟计算,很快取得结果。

2. 调动各方力量

03 组何伦雄等长出毫米级准晶后,与不属于本重大项目的中国科学院物理研究所张殿林等同志合作,很快测定了它的电学性能的各向异性,受到各方重视。为此,决定在 90 年工作安排中将张殿林同志的物性研究纳入本重大项目,在 04 课题中给予支持。又如 04 组(物性)在 89 年发表的 4 篇论文都是该课题组以外的同志完成的,也给予不同程度的支持。这样做有利于调动国内各方面力量,开展准晶研究。

3. “取法于上”

本重大项目属基础研究,应有国际竞争力,决定仅收录国际学术刊物上发表的论文,国际学术会议上宣读的论文(除特邀报告外)不计入内。这样做有利于鼓励各课题组向高水平看齐。1989 年已发表及即将发表的 46 篇论文绝大多数都发表在物理、材料、晶体学的知名刊物上。

4. 引入竞争机制

年终根据各课题组完成论文的质与量进行评议,制定下一年度的经费分配方案,研究工作开展好的课题增加经费,差的减少经费。为了鼓励准晶的理论研究,除适当增加了 06 组的课题经费外,还另拨购买微机的经费。

5. 国际合作与交流

准晶属于凝聚态物理中的前沿研究,几年来(包括 1990 年),美国物理学会的年会都有 5 个分会场专门作为准晶论文的宣读与讨论。由于发展很快,有必要多参加一些国际会议,及时了解国际动态。1989 年郭可信同志参加了欧、美、亚三大洲的国际准晶会议,及时了解到国外在相位子及面心二十面体准晶方面的工作,对推动我们在这方面的进展是大有好处的。

我们的毫米级 AlCuCo 准晶已寄到国外几个知名实验室,利用它们的实验条件与业务专长开展合作研究,如和美国 Ames 国家实验室进行热漫散 X 射线衍射研究,在西德慕尼黑黑大学晶体学实验室进行单晶结构分析,在西德 Jülich 核研究院进行准晶单晶的力学性质及形变的研究,这种国际合作将进一步推动我国的准晶研究。

日本的准晶研究实力很强,又是我们的近邻,为了加强中日准晶方面的学术交流,1989 年

我们有9人(包括几乎所有课题组长,还有2名青年同志)去日本参加中日准晶学术讨论会。1990年秋,将有10余位日本科学家来中国参加第二届中日准晶学术讨论会。这对了解准晶研究的国际动态及克服我们的一些弱点(如电子理论)也是很有好处的。

STRUCTURE AND PROPERTY OF QUASICRYSTALS

Guo kexin (K.H.Kuo)

(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, CAS)

Abstract

The first discovery of quasicrystals was made in the end of 1984 and it caused a great shock in all solid state sciences, since they have no translation periodicity and display the so-called forbidden rotational symmetry, such as 5, 8, 10, and 12 fold rotations. The quasicrystal was thought in the beginning to be a new state of matter between crystalline and amorphous states. After a detailed experimental and theoretical study, it was found that the atom positions in a quasicrystal also have a long range order, though aperiodic. Thus, we were forced to redefine crystal as a solid substance with strict position order. Space lattices and translation periodicity are no longer the necessary conditions to be a crystal, nor is its rotational symmetry limited to 1, 2, 3, 4, and 6 folds restricted by the periodical translation.

Chinese scientists found fivefold rotational symmetry in 1984 and independently the quasicrystal of transition-metal alloys in 1985. Since then they discovered for the first time the octagonal quasicrystal and made important contributions to our knowledge of the decagonal and dodecagonal quasicrystals. They are in the forefront in the study of the crystallography and alloy chemistry of quasicrystals.

Since the structure and property of quasicrystals became one of the key projects of the NSFC in 1989, several important new findings have been made. First, the Al-Cu-Co decagonal quasicrystal of mm size has been grown and its structure determined by the classical X-ray methods. Secondly, the anisotropy of transport properties in the tenfold periodic and twofold quasiperiodic directions in this quasicrystal has been determined for the first time. Thirdly, the lattice correspondence and in some case also the atom position relationship between quasicrystals and the relevant crystals have been ascertained, and the continuous transformation of quasicrystal to a relevant crystal has been studied in details.